

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**KARBON FİBER TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİT YÜZEYLERİNE
UYGUN SOL-GEL YÖNTEMİYLE ANTİFOULİNG VE ANTİBAKTERİYEL
ÖZELLİKLİ KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

Mustafa CİN

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

MAYIS 2025

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**KARBON FİBER TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİT YÜZEYLERİNE
UYGUN SOL-GEL YÖNTEMİYLE ANTİFOULİNG VE ANTİBAKTERİYEL
ÖZELLİKLİ KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

Mustafa CİN

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

MAYIS 2025

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON FİBER TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİT YÜZEYLERİNE
UYGUN SOL-GEL YÖNTEMİYLE ANTİFOULİNG VE ANTİBAKTERİYEL
ÖZELLİKLİ KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

**Mustafa CİN
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
(BAP) tarafından FYL-2023-6493 numaralı proje ile desteklenmiştir.**

MAYIS 2025

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON FİBER TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİT YÜZEYLERİNE
UYGUN SOL-GEL YÖNTEMİYLE ANTİFOULİNG VE ANTİBAKTERİYEL
ÖZELLİKLİ KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

Mustafa CİN
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 05/05/2025 tarihinde jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Meltem Asiltürk Ersoy (Danışman)

[imza]

Dr. Öğretim Üyesi Nadir Kiraz

[imza]

Dr. Öğretim Üyesi Zerin Yeşil Acar

[imza]

ÖZET

KARBON FİBER TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİT YÜZEYLERİNE UYGUN SOL-GEL YÖNTEMİYLE ANTİFOULİNG VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLİ KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

Mustafa CİN

Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meltem Asiltürk Ersoy

Mayıs 2025; 50+ix sayfa

Deniz teknolojileri için önemli bir sorun olan biyofilm oluşumunu engelleyici çözüm önerilerine yönelik araştırmalar yoğun olarak devam etmektedir. Nanomalzemelerin kullanıldığı yüzey kimyası çalışmaları umut verici sonuçlara sahiptir. Bu çalışmada, deniz teknolojileri araçlarının üretiminde sıklıkla kullanılan karbon fiber takviyeli polimer matrisli kompozit yüzeylerinde kullanılabilir, ekosistem bütünlüğüne zarar vermeyen ve yeşil kimya çerçevesinde çözüm önerisi olabilecek, kolay uygulanabilir kararlı silan bazlı bir kaplama bileşiminin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Vakum destekli reçine transfer kalıplama tekniği ile karbon fiber takviyeli polimer kompozit üretilmiş ve yüzeyleri, antifouling özellik kazandırılması amacıyla, Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerini içeren silan temelli karışımlar ile kaplanmıştır. Sentezlenen partiküller ve geliştirilen kaplamalar X-ışını Kırınımı, Geçirimli Elektron Mikroskobu, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi, Temas Açısı ölçümü gibi çeşitli teknikler aracılığıyla karakterize edilmiştir. Dokuz farklı kaplama bileşimi kullanılarak geliştirilen ve polimer kompozit yüzeylerine uygulanan kaplamaların antibakteriyel ve antifouling özelliklerinin test edildiği çalışmada, iki farklı kütle oranına sahip, molce %3 Sn-TiO_2 nanopartiküllerini içeren kaplamanın kaplanmamış polimer kompozit yüzeylerine kıyasla yaklaşık %50 biyofilm inhibisyon sergilediği bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Antifouling, polimer kompozit, sol-jel kaplama, TiO_2 nanopartikül, VARTM

JÜRİ: Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY

Dr. Öğretim Üyesi Nadir KİRAZ

Dr. Öğretim Üyesi Zerin YEŞİL ACAR

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ANTI-FOULING AND ANTIBACTERIAL SOL-GEL COATINGS SUITABLE FOR CARBON FIBRE-REINFORCED POLYMER COMPOSITES

Mustafa CİN

Master Thesis, Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Meltem Asiltürk Ersoy

May 2025; 50+ix pages

Research into solutions to prevent biofilm formation, an important issue for marine technologies, is ongoing. Studies of surface chemistry using nanomaterials have produced promising results. The aim of this study was to develop a stable, silane-based coating composition that can easily be applied to carbon fibre reinforced polymer matrix composite surfaces, which are frequently used in the production of marine technology vehicles. The coating composition should not harm the integrity of the ecosystem and should be a solution proposal within the framework of green chemistry.

Carbon fibre reinforced polymer composites were produced using the vacuum-assisted resin transfer moulding technique, and their surfaces were coated with silane-based coating solutions containing TiO₂ nanoparticles doped with Sn²⁺ ions to provide antifouling properties. The synthesised particles and the developed coatings were characterised using various techniques, such as X-ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Contact Angle measurement. In a study testing the antibacterial and antifouling properties of coatings developed using nine different compositions and applied to polymer composite surfaces, it was found that the coating containing 3 mol% Sn-TiO₂ nanoparticles with two different mass ratios exhibited approximately 50% biofilm inhibition compared to uncoated polymer composite surfaces.

KEYWORDS: Antifouling, polymer composite, sol-gel coating, TiO₂ nanoparticle, VARTM

COMMITTEE: Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY

Assis. Prof. Dr. Nadir KİRAZ

Assis. Prof. Dr. Zerin YEŞİL ACAR

ÖNSÖZ

Bu çalışmada deniz teknolojisi araçlarının su ile temas eden yüzeylerinde oluşan biyofilmlerin oluşumunu hem engelleyici/geciktirici hem de ilgili yüzeylerin kolay temizlenebilmesine olanak sağlayabilen sinerjik etkili sol-jel kaplama bileşimleri geliştirilmiştir. Sn-TiO₂ nanopartiküllerini içeren sol-jel bileşiklerinden oluşan fotokatalitik ve uyarıma bağlı süperhidrofilik özellik davranış sergileyen kaplamalar çeşitli teknikler karakterize edilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikim desteğinden dolayı danışman hocam Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY'a teşekkür ederim.

Hayatımın tüm evresinde olduğu gibi lisansüstü çalışmalarım boyunca gösterdikleri sonsuz destek ve sabır için annem Sultan CİN ve babam Osman CİN'e teşekkür ederim.

Manevi desteğini benden esirgemeyen ve hayatıma katkılarından dolayı sevgili eşim Kader Kaya CİN'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLOLAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimer Matrisli Kompozitlerin Üretim Yöntemleri	3
1.1.1. Açık Kalıplama Yöntemleri	4
1.1.2. Kapalı Kalıplama Yöntemleri	7
1.2. Deniz Biyofilmi Oluşumu ve Etkileri	11
1.2.1. Antifouling Kavramı ve Stratejileri	12
1.3. Sol-Jel Yöntemi ve Antifouling Kaplamalar	14
1.4. Amaç ve Kapsam	15
2. KAYNAK TARAMASI	17
3. MATERYAL VE METOT	22
3.1. Materyal	22
3.2. Metot	23
3.2.1. Vakum İnfüzyon Yöntemi ile Karbon Fiber Takviyeli Kompozit Üretimi	23
3.2.2. Sn ²⁺ katkılı TiO ₂ nanopartiküllerinin sentezi	25
3.2.3. Sn-TiO ₂ nanopartiküllerini içeren kaplama çözeltilerinin hazırlanması	25
3.2.4. Antifouling Özelikli Polimer Kompozit Yüzeylerinin Hazırlanması	25
3.2.5. Antibakteriyel aktivite analizleri	26
3.2.6. Antifouling aktivite analizleri	26
3.3. Nanopartiküllerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. Sn katkılı TiO ₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu	27
4.2. Sn-TiO ₂ İçeren Kaplama Çözeltilerinin Karakterizasyonu	34
4.3. Kaplanmış Polimer Kompozit Yüzeylerinin Karakterizasyonu	36
4.4. Kaplanmış Polimer Kompozit Yüzeylerinin Pürüzlülük Değerleri	38

4.5. Kaplanmış Polimer Kompozit Yüzeylerinin Temas Açıları	39
4.5. Kaplanmış Polimer Kompozit Yüzeylerinin A,ntibakteriyel ve Antifouling Davranışı.....	42
5. SONUÇLAR.....	47
6. KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Karbon Fiber Takviyeli Polimer Kompozit Yüzeylerine Uygun Sol-Gel Yöntemiyle Antifouling ve Antibakteriyel Özellikli Kaplamaların Geliştirilmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

05/06/2025

Mustafa CİN

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	2
Şekil 1. 2. Polimer kompozitlerin üretim yöntemleri	4
Şekil 1. 3. El yatırma yöntemi ile PMK üretimi (Udipi 2016).....	5
Şekil 1. 4. Püskürtme yöntemi ile PMK üretimi (Shukla 2023).	5
Şekil 1. 5. Otoklav yöntemi ile PMK üretimi (Ekuase 2022).	6
Şekil 1. 6. Elyaf sarma yöntemi ile PMK üretimi (Ma 2019).	6
Şekil 1. 7. Vakum torbalama yöntemi ile PMK üretimi (Hang 2015).....	7
Şekil 1. 8. Hazır kalıplama yöntemi ile PMK üretimi (Han 2012).....	7
Şekil 1. 9. Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile PMK üretimi (Tan 2024).	8
Şekil 1. 10. Savurma kalıplama yöntemi ile PMK üretimi (https://polymer-composites.cz/en/centrifugal-casting/).....	8
Şekil 1. 11. Pultrüzyon yöntemi ile ile PMK üretimi (Acquah 2006).	9
Şekil 1. 12. Vakum infüzyon yöntemi (VARTM) ile polimer kompozit üretimi	10
Şekil 2. 1. a) Karbonfiber kapaklı uçak motor fanı; b) Cam elyaf takviyeli polimer rüzgâr türbin kanatları.....	17
Şekil 3. 1. VARTM yöntemiyle polimer kompozit üretiminde kullanılan kimyasal ve teçhizat.	24
Şekil 3. 2. VARTM yöntemiyle tek tabakalı karbon fiber takviyeli polimer kompozit üretimi aşamalarına ait gerçek görüntüler.....	24
Şekil 3. 3. a) Analizler için kullanılmış yüzeyi kaplanmış ve kaplanmamış kompozitler, b) Antibakteriyel ve antifouling testleri için kullanılan polimer kompozit örneği.....	25
Şekil 4. 1. Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait XRD spektrumu.	27
Şekil 4. 2. Farklı Sn^{2+} iyonları katkı oranına göre (101) düzlemi için kristalite boyutu değişimi	28
Şekil 4. 3. Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait FTIR spektrumu	29
Şekil 4. 4. %1 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait DLS grafikleri	29
Şekil 4. 5. %3 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait DLS grafikleri	30
Şekil 4. 6. %5 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait DLS grafikleri	30
Şekil 4. 7. %1 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri (a: 100 nm, b: 50 nm, c: 20 nm) ve SAED deseni (d)	32
Şekil 4. 8. %3 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri (a: 100 nm, b: 50 nm, c: 20 nm) ve SAED deseni (d)	33
Şekil 4. 9. %5 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri (a: 100 nm, b: 50 nm, c: 20 nm ve d:10 nm).....	33
Şekil 4. 10. Molce %1, %3 ve %5 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerinin kütlece %10'luk sulu kolloidleri.....	34
Şekil 4. 11. Molce %1, %3 ve %5 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerinin kütlece %10'luk sulu kolloidlerinin FTIR spektrumu	35

Şekil 4. 12. GLYMO-TEOS karışımı ile GLYMO-TEOS-Sn ²⁺ iyonları katkılanmış TiO ₂ nanopartiküllerini (a: molce %1 ve %3, b: molce %5) içeren kaplama çözeltilerinin FTIR spektrumu	36
Şekil 4. 13. Yüzeyleri farklı kütle oranlarında Sn ²⁺ iyonları katkılanmış TiO ₂ nanopartikülleri (a: molce %1Sn-TiO ₂ , b: %3Sn-TiO ₂ , c: %5Sn-TiO ₂) içeren polimer kompozitlerin FTIR spektrumu.	38
Şekil 4. 14. Kaplanmamış karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeyinde temas açısı ölçüm görüntüleri.....	40
Şekil 4. 15. Molce %1 Sn ²⁺ iyonları katkılanmış TiO ₂ nanopartiküllerini içeren silan kaplama karışımı ile kaplanmış karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeyi temas açısı ölçüm görüntüleri.....	41
Şekil 4. 16. Molce %3 Sn ²⁺ iyonları katkılanmış TiO ₂ nanopartiküllerini içeren silan kaplama karışımı ile kaplanmış karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeyi temas açısı ölçüm görüntüleri.....	41
Şekil 4. 17. Molce %5 Sn ²⁺ iyonları katkılanmış TiO ₂ nanopartiküllerini içeren silan kaplama karışımı ile kaplanmış karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeyi temas açısı ölçüm görüntüleri.....	42
Şekil 4. 18. Kaplanmamış ve kaplanmış polimer kompozit yüzeylerinin pürüzlülük-temas açısı ilişkisi	42
Şekil 4. 19. Kaplanmamış ve kaplanmış polimer kompozit yüzeylerinin antibakteriyel analizlerin canlı koloni sayıları ve sayım petri görüntüleri.....	43
Şekil 4. 20. Kaplanmamış ve kaplanmış polimer kompozit yüzeylerinin antifouling (biyofilm) özellikleri.....	45
Şekil 4. 21. Farklı kütle ve mol oranlarına sahip Sn-TiO ₂ nanopartikülleri içeren kaplanmış polimer kompozit yüzeylerinin temas açısı-biyofilm inhibisyon ilişkisi.	46

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Nanopartikül sentezi, kaplama çözeltisinin hazırlanması ve polimer kompozit üretiminde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	22
Tablo 3.2. Sentez ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar, kullanım amaçları	23
Tablo 4.1. Farklı mol oranlarında Sn^{2+} katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerinin su ve 10 mM KCl ortamındaki zeta potansiyelleri	31
Tablo 4.2. Kaplanmış ve kaplanmamış polimer kompozit yüzeylerinin ortalama yüzey pürüzlülüğü (PK/%x Sn-TiO_2 -y, PK: polimer kompozit, x: Katkılanan Sn^{2+} iyonu mol oranı, y: kaplama sistemi içindeki Sn-TiO_2 yüzde miktarı (%15 (1), %26 (2) ve %35 (3))	39

1. GİRİŞ

Kimyasal bileşenleri farklı, birbiri içinde çözünmeyen, iki veya daha fazla malzemenin birbirlerinin zayıf yönlerini iyileştirerek daha üstün özellikler sergilemesi amacıyla bir araya getirildiği, belirli ara yüzeylere sahip, mikroskobik düzeyde heterojen olan sistemlere “kompozit” adı verilmektedir. Kompozit malzemelerin üretim amaçları, farklı karakteristiğe sahip birden fazla malzemenin, değişik üretim yöntemleri ile bir araya getirilerek belli bir amaca veya uygulamaya hizmet etmesidir. Kompozit malzemeler tarihçesi binlerce yıl önce inşa edilen kerpiç evlere kadar dayanır. Süregelen zaman içerisinde çok fark edilmemiş ve geliştirilememiş olsa da II. Dünya Savaşı sonrasında askeri amaçla kullanılan ilk kompozit plastiklerin ticari boyuta geçmesiyle bir ivme kazanmıştır.

Kompozit malzemeler, matris (ana malzemeler) ve takviye elemanları olmak üzere iki temel bileşenden oluşurlar. Matris, kompozit malzemelerin içinde süreklilik sağlayan, takviye elemanlarını birbirine bağlayan, mevcut yapının şeklini koruyan, ürünün uygulama ve kullanım sıcaklığını belirleyen, üzerine gelen mekanik kuvvetleri takviye elemanlarına ileten kompozit yapının temel bileşenidir. Takviye elemanları ise kompozitin mekanik özelliklerini belirleyen, matrisin üzerine gelen gerilmeleri taşıyan diğer bileşendir. Yapılarında birçok malzeme bulundurmaları sebebiyle kompozit malzemeleri farklı şekillerde ve alanlarda sınıflandırmak mümkündür (Şekil 1.1). Ancak en genel ve yaygın sınıflandırma şekli yapılarında bulunan matris malzemeler ve takviye elemanlarına göre yapılan sınıflandırmadır. Matris malzemeler, kompozit yapının üretim metodu ve kullanım yerine göre; metal, seramik ve polimer matrisler olarak üç ana başlıkta ele alınabilir.

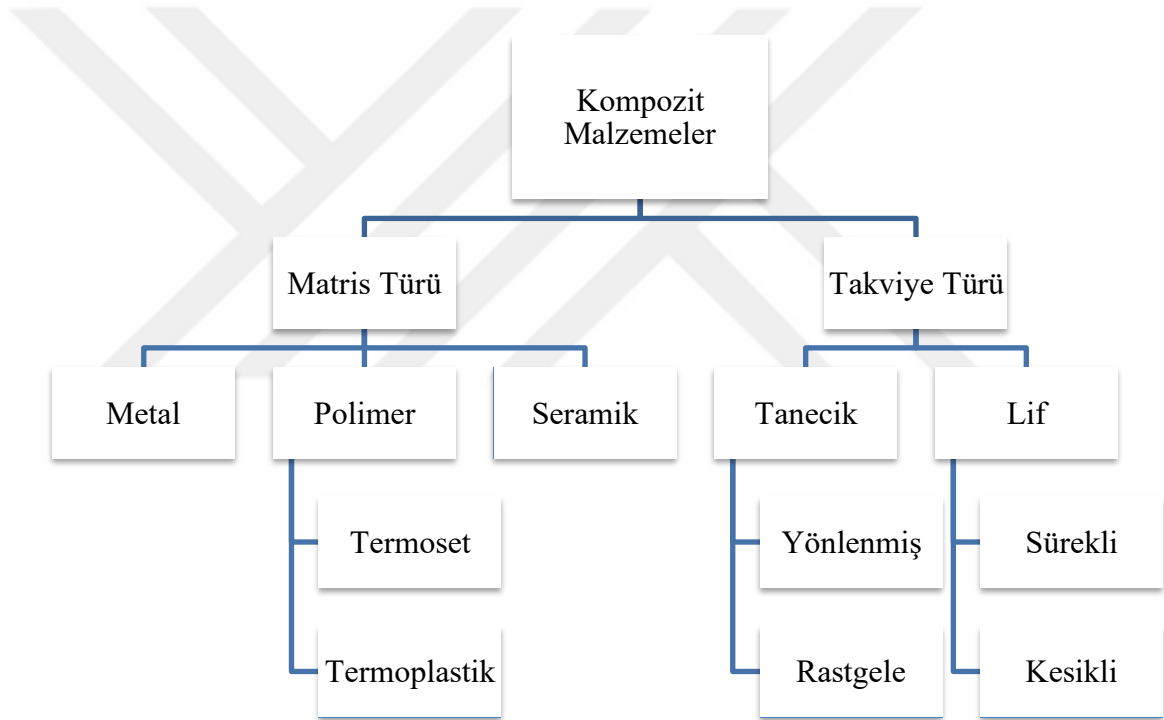
Metal matrisli kompozitler (MMK), tek bileşenli alaşımlarla elde edilemeyen özellikleri sağlamak amacıyla en az biri metal olmak şartıyla birden fazla farklı metallerin sistematik bir şekilde bir araya getirilmesiyle oluşurlar. MMK malzemelerde, metal esaslı yapının içerisindeki takviye elemanları değişik geometrik şekillere sahip olabilirler. MMK içerisinde sürekli veya kısa fiber, parçacık veya kılısı şeklinde takviye elemanları bulunur.

Kompozit malzemelerde matristen beklenen özellikler başta hafiflik olmak üzere korozyon direnci, kırılma tokluğu ve takviye elemanı ile uyumluluk olarak sıralanabilir. Matris malzemeleri, takviye elemanlarına yük aktarımı yaparken aynı zamanda takviye elemanlarını aşınmaya ve korozyona karşı korur ve takviye elemanlarından kırılma çatlakların yayılmasını engeller. Matris malzemeleri kompozit yapının kayma, basma, akma, sürünme, dielektrik ve termomekanik özelliklerini belirleyici bir rol oynamaktadır. (Hull 1991)

Seramik matrisli kompozitler (SMK); yüksek sıcaklıklara dayanıklılık gösteren, yüksek kimyasal kararlılığı olan, hafiflik, sertlik, aşınma direnci ve yüksek basma mukavemeti gibi özelliklerle ön plana çıkmaktadır. SMKlar genellikle yüksek ısıya dayanıklılık gerektiren malzeme yapımlarında kullanılırlar. Sert ve kırılma bir yapıya sahip olup basma mukavemeti yüksek olsa da çekme mukavemetlerinin zayıf olması nedeniyle yapısal uygulama alanlarında kullanımları kısıtlıdır. Seramik malzemelerin

düşük yoğunluk, yüksek sıcaklık dayanımı, sertlik ve iyi mekanik özelliklerini kullanabilmek için liflerle takviye edilirler.

Polimer matrisli kompozitler (PMK); günümüzde en yaygın kullanım alanına sahip olan genellikle petrokimya esaslı malzemelerdir. MMK ve SMK malzemelere göre sıvı fazlarla bağlanma eğilimleri daha yüksektir. Yüksek mukavemet, sertlik/tokluk dayanımı, hafiflik, boyutsal kararlılık, korozyon dayanımı, uzun ömürlülük, kolay işlenme ve şekillendirilebilme, üstün yüzey özellikleri ve düşük maliyet PMKların öne çıkmasını sağlayan özellikleridir. Ayrıca, değişik malzemelerle birleştirilerek, yanma direnci, elektriksel ve termal iletkenlik, ultraviyole dayanım vb. birçok özellik kazandırılabilirler. PMKların matris malzemeleri polimerlerdir, termoset ve termoplastik olmak üzere ikiye ayrılırlar. PMK yapılarında takviye elemanları kompozite mukavemet ve rijitlik özelliklerini kazandırırken, matris kompozite yük dağılımı, malzemeyi bir arada tutma gücü ve korozyon aşınımı engelleyici özellikleri sağlar.



Şekil 1.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

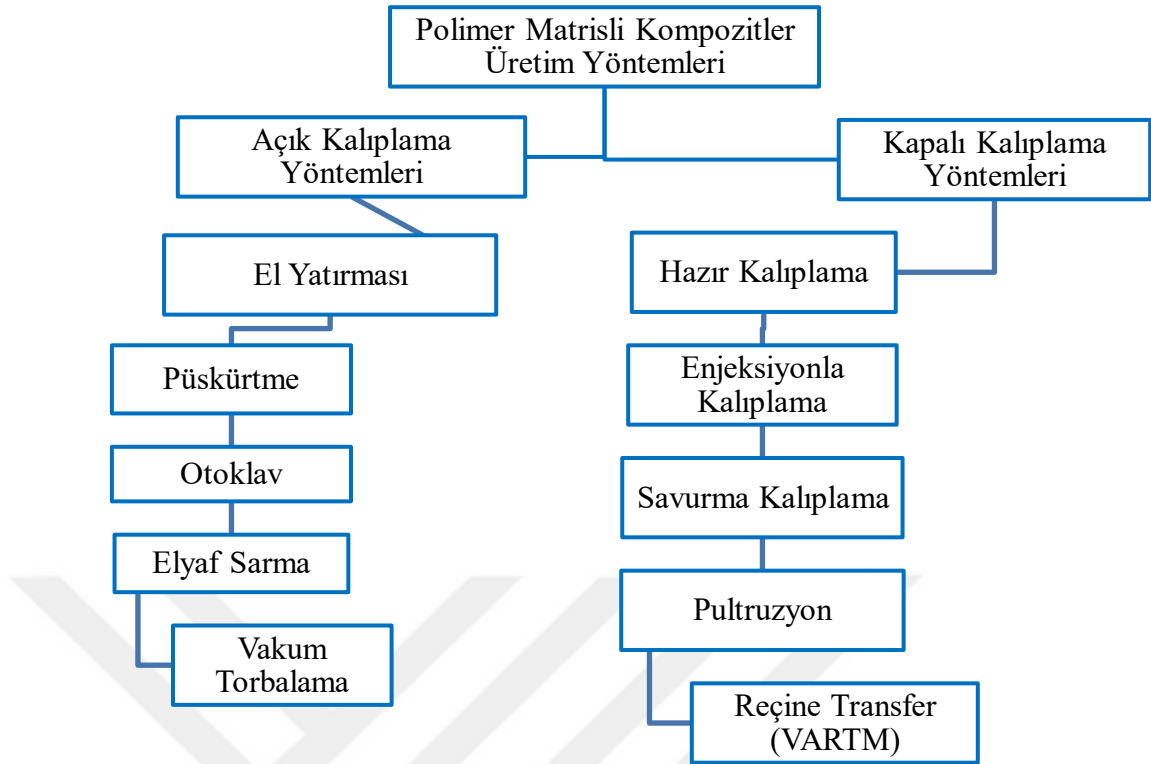
PMKları matris türüne göre termosetler ve termoplastikler PMK olarak iki ana gruba ayırmak mümkündür. Termoset matrisler polimer grupları içinde en çok kullanılanlardır. Molekül bağları çapraz olmasından dolayı ısı işleme tabi tutulduklarında moleküllerin birbirleri üzerine kayma olayı gerçekleşmez. Bağ yapılarının böyle olması, bu malzemelerin çözünmediklerini, tekrar ısı işleme tabi tutularak şekil verilemediğini yani geri dönüşümü olmayan malzeme olduğunu ifade eder. Epoksiler, polyesterler, vinilesterler ve fenolikler piyasada en çok kullanılan termoset matrislerdir.

Termoplastik matrisler ise molekül yapılarının düz zincirli olması sebebiyle, termosetlerin aksine, ısı işlem gördüklerinde molekül yapısındaki atomlar birbirleri üzerine kayar ve yeniden şekillendirilebilen malzeme haline gelir. Tekrar eden ısı işlemler esnasında termoplastik matrislerin kimyasal yapısında bir değişiklik olmaz, sadece fiziksel değişime uğrarlar. Termoplastiklerin uygulama alanları çok geniş olmakla beraber genel olarak kullanılan türleri; polietilen (PE), polipropilen (PP), poliamid (PA), polietilenteraftalat (PET), polikarbonat (PC), polimetilmetakrilat (PMMA), polistiren (PS), polivinilklorür (PVC) dir.

Kompozit malzemelerin diğer ana yapı bileşeni olan takviye fazı ise temel görevi dayanım sağlamak olup matris faza gelen yükleri paylaşarak karşı koyar. Matris yapı ile takviye elemanı arasında bağlayıcılık görevi yapan ara yüzey bağı ise, genellikle kırılma özelliği göstermesine rağmen, oluşan herhangi bir kuvveti çözülmeye ve kırılmaya uğramadan takviye fazına iletir. Bu, malzemenin elastikiyet modülünü etkileyen en önemli bölge olup kompozit malzemenin dayanıklılığı ara yüzey bağının istenilen şekilde olmasına bağlıdır (Qu 1993). Takviye fazları kendi içlerinde şekillerine göre birden fazla gruba ayrılabilir da en çok kullanılan ve bilinen tipi elyaf takviye edicilerdir. Cam elyaflar, boron elyaflar, aramid (kevlar) elyaflar, grafit-karbon elyaflar, alümina elyaflar, silisyum karbür elyaflar başlıca kullanılan elyaf tipleridir.

1.1. Polimer Matrisli Kompozitlerin Üretim Yöntemleri

Polimer matrisli kompozitlerin üretiminde malzemeyi istenen özelliklerde hazırlayabilmek için doğru malzeme seçimi, yöntemin tayini ve bu alanda gerekli tüm alt yapı bilgilerine sahip olmak gerekmektedir. Malzemenin büyüklüğüne, kullanım alanına, adedine, istenilen mekanik özelliklerine, ömrüne ve birçok niteliğin baz alındığı farklı yöntemler kullanılmaktadır (Şekil 1.2). Kalıplama yöntemine göre açık kalıplama ve kapalı kalıplama olmak üzere iki tür PMK üretim yöntemi vardır. El yatırması, püskürtme, otoklav, elyaf sarma ve vakum torbalama açık kalıplama yöntemleridir. Reçine transfer yöntemi, hazır kalıplama (BMC, SMC), ekstrüzyonla kalıplama, enjeksiyonla kalıplama, savurma kalıplama ve pultrüzyon yöntemleri ise kapalı kalıplama yöntemleridir.

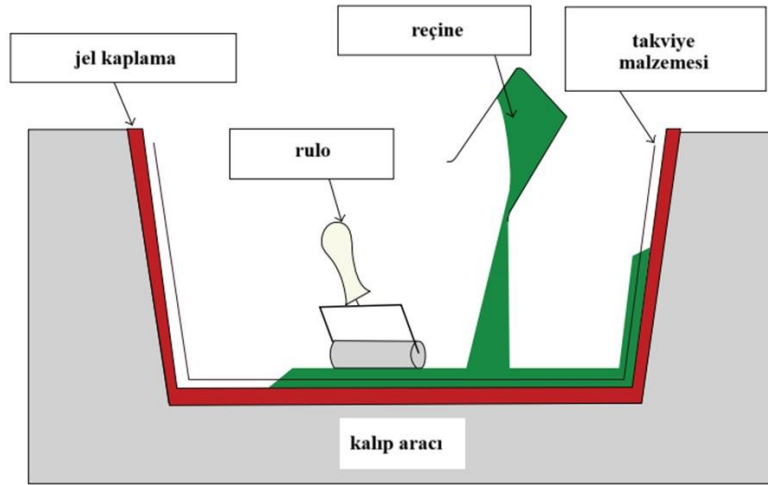


Şekil 1. 2. Polimer kompozitlerin üretim yöntemleri

1.1.1. Açık Kalıplama Yöntemleri

El Yatırması Kalıplama

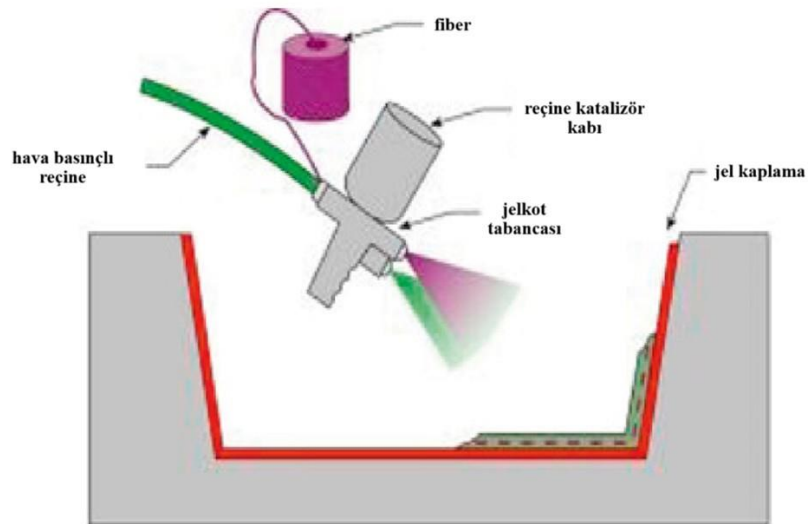
El yatırması tekniği en basit ve ilkel olan tekniktir. Harici hazırlanan reçine türünü rulo veya fırça yardımı ile takviye elemanına emdirerek yapılan ve istenilen kalınlık elde edilene kadar devam edilen bir yöntemdir. Basit bir kalıbın üzerine yerleştirilen keçe veya elyaflar reçine ile emdirilirken bir yandan da içeride kalan havayı atabilmek için metal rulolar kullanılır. Metal rulolar reçine ile ıslanmış elyafların arasında kalan havayı ve fazla reçineyi yüzeyden uzaklaştırır (Şekil 1.3).



Şekil 1. 3. El yatırma yöntemi ile PMK üretimi (Udipi 2016).

Püskürtme Yöntemi

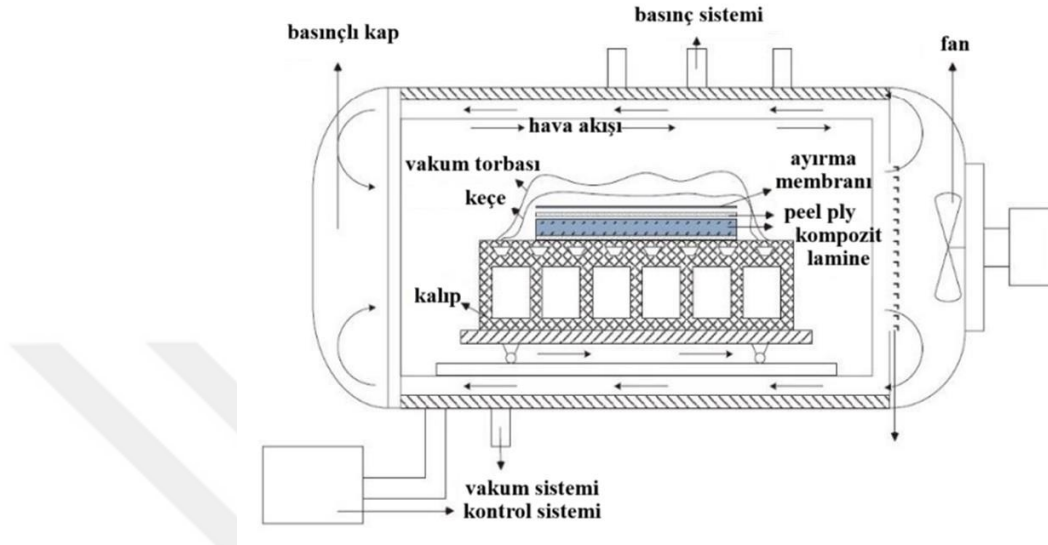
El yatırması tekniğini hızlandırmak ve seri üretimlerde daha hızlı ilerlemek için geliştirilen ve makine kullanılan bir yöntemdir. Bu makine boya/jelkot tabancası üzerine elyaf ipliğini kesmek için yerleştirilen bir makas sistemi ile entegre edilmiştir. Şekil 1.4.'den görüldüğü üzere, makine hazırlanan reçineyi hortumu ile kabından emerek kalıp üzerine püskürtürken, tabancanın üzerinde yer alan makasa bağlanmış elyaf ipliği kesilerek reçine ile kalıp yüzeyine püskürtülür. Bu yöntemde kullanılan elyaf iplik halinde üretilmekte ve makinanın ucuna ipliğin başını yerleştirmek yeterlidir. Yöntemin avantajı hızlı ve ruloyla uygulanması zor olan amorf yüzeylere rahatça uygulanmasıdır.



Şekil 1. 4. Püskürtme yöntemi ile PMK üretimi (Shukla 2023).

Otoklav Yöntemi

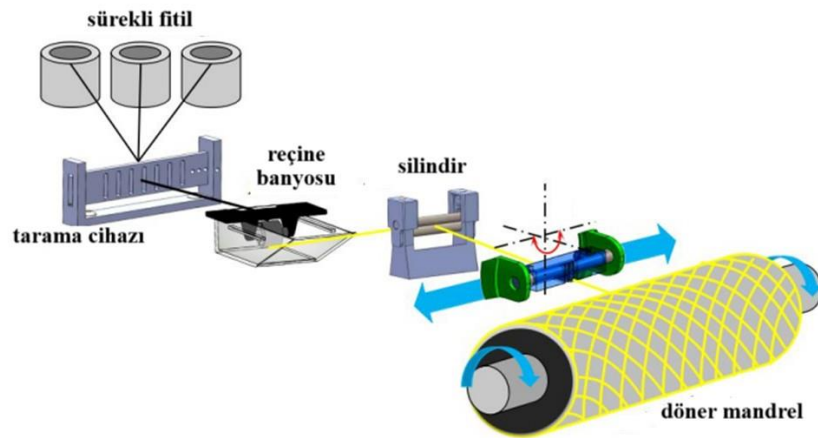
Vakum torbalama yöntemi ile aynı şekilde hazırlanan sistemin basınçlı bir kazan/kap içerisine konularak (Şekil 1.5) basınç ve sıcaklık altında kürleşmesini amaçlayan sistemdir.



Şekil 1. 5. Otoklav yöntemi ile PMK üretimi (Ekuase 2022).

Elyaf Sarma Yöntemi

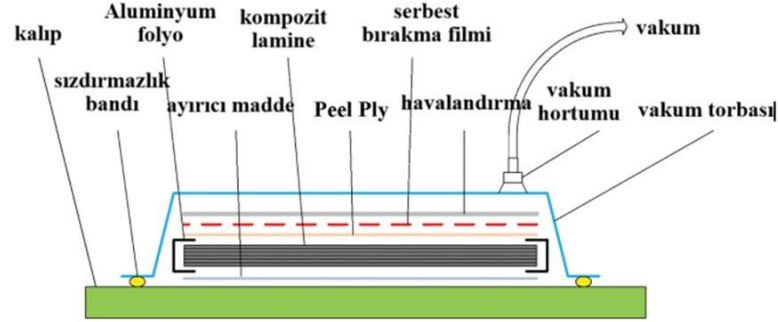
Elyaf sarma yöntemi gelişmiş sektörlerde daha iyi yüzey kalitesi ve sızdırmazlığı hedefleyen alanlarda ürün çıkarmak amacıyla kullanılmaktadır. Şekil 1.6’da görüldüğü üzere, takviye elemanları reçine havuzundan geçirilerek veya püskürtme ile mandrel adı verilen bir mekanizma üzerine sarılır. Çeşitli ürün gruplarında kullanabilmesi, kontrollü olması ve hem termoset hem de termoplastik gruplar içinde kullanılabilmesi açısından avantaj sağlar.



Şekil 1. 6. Elyaf sarma yöntemi ile PMK üretimi (Ma 2019).

Vakum Torbalama Yöntemi

El yatırması yöntemi ile hazırlanmış sistemi sızdırmaz bir naylon ile kapatarak içeride havayı vakum yöntemi ile alıp ürünü jelleşme aşamasında sıkıştırmayı hedefleyen bir yöntemdir (Şekil 1.7).

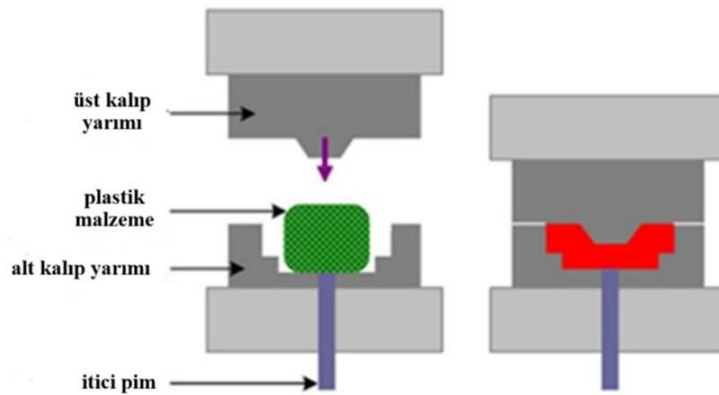


Şekil 1. 7. Vakum torbalama yöntemi ile PMK üretimi (Hang 2015).

1.1.2. Kapalı Kalıplama Yöntemleri

Hazır Kalıplama Yöntemi

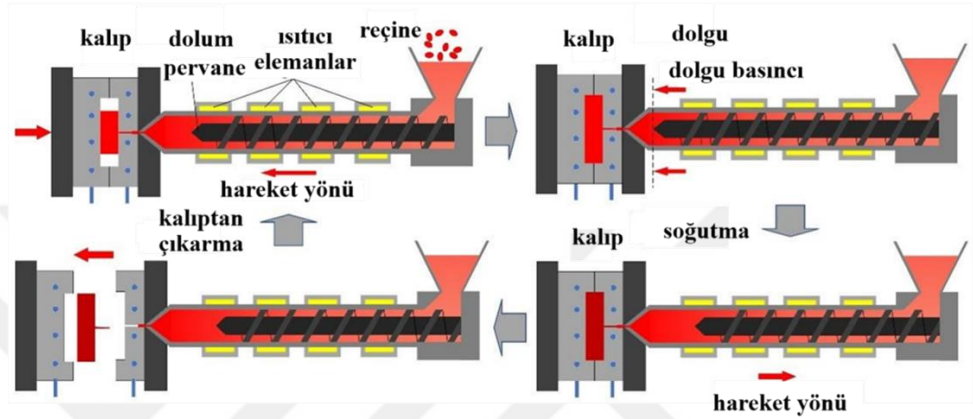
İstenilen ürünün boyutuna göre 2-10 dakikalık bir kalıplama süresi verebilen, harici olarak önceden birleştirilmiş hamur veya macun kıvamındaki matris ve takviye elemanları karışımını yüksek basınç altında ve 150-200°C sıcaklık aralığında şekillendirme yapabilen bir yöntemdir (Şekil 1.8). Çok farklı şekillerin verilebilmesi, çift yüzeyinde yüksek kalitede ürün çıkması ve kısa sürelerde çok adet üretilebilmesi açısından çok avantajlı bir yöntemdir. Kalıp üretimleri ve bakım masraflarının yüksek olmasından dolayı da yatırım maliyetlerinin yüksek olması dezavantaj olarak gösterilebilir.



Şekil 1. 8. Hazır kalıplama yöntemi ile PMK üretimi (Han 2012)

Enjeksiyonla Kalıplama Yöntemi

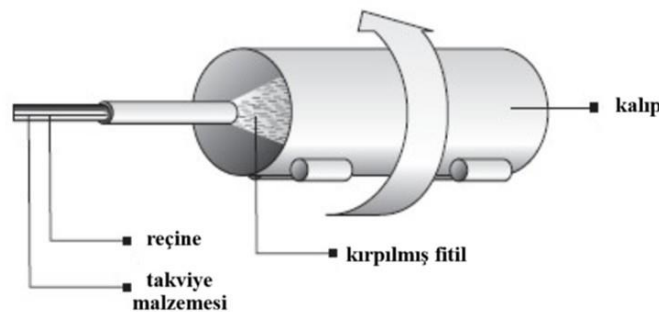
Daha çok fiber takviyeli termoplastiklerin üretimi için kullanılan ve sektörel olarak da tercih edilen bir yöntemdir. Eklenen ürün granüller veya parçalar halindeki önceden hazırlanmış karışımlardır. Kalıba ürün verme şekline göre itmeli ve dönmeli enjeksiyon kalıplama yöntemleri vardır. Kalıplama için eklenen reçine 140-200°C sıcaklık aralığında eritilerek kalıp boşluğuna aktarılır ve erimiş reçine 50-100 mPa basınç ile kalıp içerisine basılır (Şekil 1.9). Çok ince kesitli ve ayrıntılı parçaların seri üretiminde kullanılan bir yöntemdir.



Şekil 1. 9. Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile PMK üretimi (Tan 2024).

Savurma Kalıplama Yöntemi

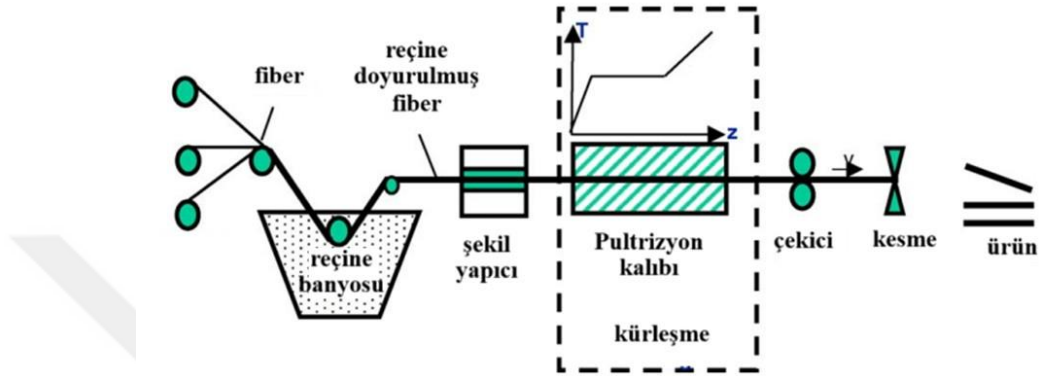
Genellikle termoplastik reçine granülleri kullanılarak üretim yapılan bir yöntemdir. Reçine ile kırılmış elyaflarında eklenebildiği bu karışım kapların içerisine doldurulur ve kaplar döndürülür. Döndürülme esnasında oluşan merkezkaç kuvvetiyle eriyen reçine ve elyaf parçacıkları kabın cidarlarına eşit olarak dağıtılarak kürleşme süresine bitene kadar döndürme işlemi devam eder (Şekil 1.10).



Şekil 1. 10. Savurma kalıplama yöntemi ile PMK üretimi (<https://polymer-composites.cz/en/centrifugal-casting/>).

Pultruzyon Yöntemi

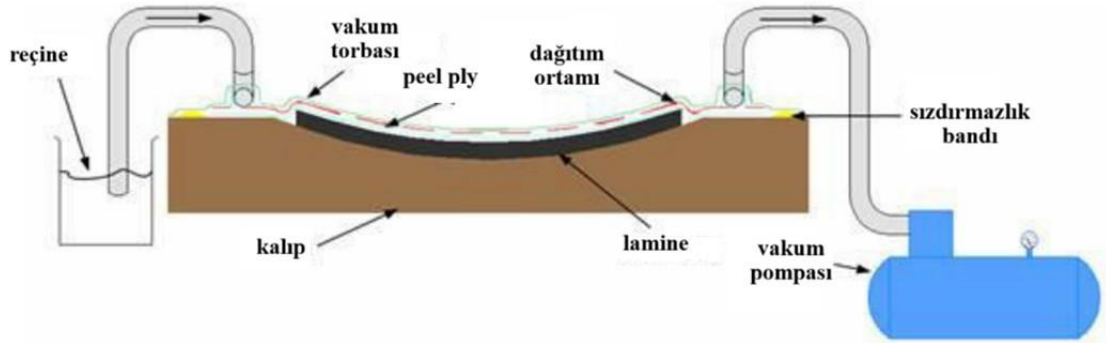
Takviye elemanı olan liflerin reçine havuzundan geçirilerek sıcak bir kalıptan çekilerek profil üretilmesi esasına dayanan bir üretim yöntemidir (Şekil 1.11). Pull (çekme) ve extrusion (çıkarma) kelimelerinin birleşiminden türetilmiş olup düşük maliyetli ve seri üretime yatkın otomatik bir üretim metodudur.



Şekil 1. 11. Pultruzyon yöntemi ile PMK üretimi (Acquah 2006).

Reçine Transfer Yöntemi (VARTM)

Vakum destekli reçine transfer kalıplama (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding- VARTM) yönteminin temeli vakumlanmış ortam içerisinde dışarıdan verilen reçinenin ilerlemesi ve tüm yapıyı ıslatmasına dayanır. Önceden hazırlanmış kalıp yüzeyine kalıp ayırıcı uygulamasından sonra takviye elemanları ve eklenmesi istenen tüm diğer bileşenler kuru halde yerleştirilir. Şekil 1.12’de görüldüğü üzere, ürünlerin üzerine reçine besleme hatları yerleştirilir ve bu hatların belli noktalarına reçine girişini sağlayacak takozlar montajlanır. Kalıbın çevresinde vakum hattı oluşturmak için spiral vakum hortumları kullanılır. Kalıp sızdırmaz bir naylon ile çepeçevre kapatılarak vakum pompaları yardımı ile kalıbın içerisindeki üründe yer alan tüm hava emilir. Sızdırmazlığından emin olunan sisteme reçine besleme hatlarından reçine verilir. Sistem zaten vakum altında olduğundan dolayı, dışarıda açık havada yer alan reçine kaplarından reçineyi kendisi çekerek tüm yüzeylerini ıslatır. Yüzeyler tamamen ıslandıktan sonra reçine vakum hatlarına ulaşmadan reçine emiş hatları kapatılıp sistem vakum altında kürleşene kadar tutulur. Kürleşme işlemi değişik sıcaklıklarda farklı süreler gerektirir. Kürleşme süreci tamamlandıktan sonra ürün üzerinde kullanılan tüm sarf malzemeler sökülerek atılır. Bu yöntemin en büyük avantajı 50 metreye kadar tekne, vagon, rüzgâr türbin kanadı ve birçok sanayi parçasını tek seferde hızlı bir şekilde üretme olanağı sağlamasıdır. Kullanılan kalıplar dayanımına göre onlarca kez tekrar kullanılabilir.



Şekil 1. 12. Vakum infüzyon yöntemi (VARTM) ile polimer kompozit üretimi (Prabhakarana 2014).

VARTM yöntemiyle polimer kompozit imalat süreçlerinde yaygın olarak kullanılan matris (ana malzeme) grubu epoksi türevleri olup takviye elemanı olarak cam elyaflar ve karbon elyaflar kullanılmaktadır.

Tez çalışması kapsamında deniz araçlarının su ile temas eden alt yüzeylerinin antifouling özellik kazandırılması olup ilgili deniz araçları olarak ise özel amaçlı yatlar, askeri tekneler, yüksek hızlı tekneler, yüksek hızlı tren vagonları, uçak gövde parçaları, yelken direkleri, rüzgâr türbin kanatları, petrol platformları vb. gibi yapılar esas alınmıştır. Bu tip yapıların imalatında yaygın olarak vakum destekli reçine transfer yöntemi kullanılır. VARTM yöntemi, imalat süreçlerinin kısılması, üretim maliyetlerinin azalması ve kullanılan ana malzemelerin miktarının minimumda tutularak istenen nitelikte ürün ortaya koyması sebebiyle son yıllarda en çok tercih edilen yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Vakum infüzyon yöntemi 1980’li yıllardan beri başta A.B.D. olmak üzere tüm dünyada, farklı sanayi dallarında uygulanmakta olan bir kompozit imalat yöntemidir. Vakumlanmış ortam içerisinde reçinenin ilerlemesi prensibiyle çalışan bu yöntemde, imalat hazırlıkları tamamlanmış ürünün el değmeden üretimi amaçlanmaktadır (Genç 2008). Çoğu zaman karmaşık yapılara sahip kompozit elemanların üretimi için kullanılan bu yenilikçi metotta, malzemelere emdirilen reçinenin uygun viskoziteli olması önemlidir. Dar aralık ölçülerinin ve uzun akış yollarının söz konusu olduğu yerlerde reçinenin mümkün olduğu kadar kısa sürede güçlendirme elyaflarına emdirilmesi gerekmektedir.

Prepreg Yöntemi

Bu yöntem kısaca elyafa istenilen optimum miktarda reçine emdirilmiş yapının adıdır. Diğer yöntemlere kıyasla pratik olup standart kalitede ürün çıktısı sağlar. Uygulama esnasında ek olarak reçine veya sertleştiriciye ihtiyaç duyulmaması ve serim esnasında fiberlerin birbiri üzerine yapışması sebepleriyle VARTM yöntemine göre daha

pratiktir. Reçine emdirme işleminin önceden yapılmış olmasından dolayı çıkan üründe kuru kalma veya reçine fazlalığı olmaz.

Prepreg malzemeleri, sahip oldukları fevkalade direngenlik, süper hafiflik, yüksek dayanıklılık, tokluk ve ısı direnç sayesinde yeni nesilde kullanılan en üst düzey kompozit malzemelerdir. Bu gelişmiş özellikleri sayesinde savunma, uzay, ulaşım, denizcilik, enerji ve inşaat alanlarında kullanılabilecek en ideal malzemelerden biridir. (www.nanokomp.com.tr).

Deniz teknolojisi altında değerlendirilebilecek olan bot, hızlı feribot, savaş gemisi, sahil koruma yatları gibi askeri ve sivil amaçlı deniz araçlarının üretiminde çoğunlukla cam ve/veya karbon fiber ile güçlendirilmiş tabakalı polimer kompozitler kullanılmaktadır (Gonzalez 2017 ve Sutherland 2018). Özellikle deniz teknolojileri için son derece önemli bir konu olan sualtı yapılarında mikroorganizma oluşumunu minimuma indirgeyerek takıntı direncini ve yapının ömrünü uzatmak amacıyla biyofilm oluşumunu engelleyen malzemelerin geliştirilmesi son derece önemlidir.

1.2. Deniz Biyofilmi Oluşumu ve Etkileri

Deniz biyofilmi (biofouling), suyla sürekli temasta olan gemi gövdeleri, su altı boru hatları gibi yüzeylerde bakteriler, algler, midyeler, yosunlar gibi mikro ve makro organizmaların istenmeyen şekilde birikmesi ve tutunmasıdır. Deniz suyuyla temas eden korumasız herhangi bir yüzey (bu bir geminin tabanı, bir balık kafesi veya petrol kulesinin deniz ile temas eden yüzeyi olabilir) denizdeki organizmalar tarafından tamamen kaplanır. Biyokimyasal olaylar sonucunda suyla temas eden yüzeyde kısa sürede glikoproteinler, proteoglikanlar ve polisakkaritler oluşmaya başlar. Özellikle marin ortamlarda oluşan bu kirlenme, gemi su altı yüzeylerinin sürtünme direncini arttırdığından dolayı yakıt sarfiyatını artırır, bakım masraflarını çoğaltır ve metal korozyonunu hızlandırır (Satasiya 2025).

Gemi vb. deniz aracı gövdelerindeki biyofilm oluşumu, deniz suyuna daldırıldığında yüzeyin mikroorganizmalar tarafından hızla kolonize edilmesiyle başlar. Bu ilk tutunma, elektrostatik etkileşimler, hidrofobik kuvvetler ve van der Waals çekimleri tarafından kolaylaştırılır. Bakteriler, genellikle ilk kolonileştiriciler, onları yüzeye bağlayan ve yapışkanlığı artıran ve gelişen biyofilme yapısal bütünlük sağlayan sulu bir matris oluşturan hücre dışı polimerik maddeler (EPS) üretirler. Biyofilm olgunlaştıkça, bakteri, diatom, mantar ve protozoa gibi çeşitli mikrobiyal popülasyonları içeren karmaşık, üç boyutlu bir yapı haline gelir. EPS matrisi, bu mikroorganizmaları yalnızca çevresel stres faktörlerinden korumakla kalmaz, aynı zamanda topluluk içinde iletişimi ve besin alışverişini de kolaylaştırır (Georgiades 2023). Oluşan mikrobiyal biyofilm, gövdenin yüzey özelliklerini değiştirerek onu algler, deniz kabukluları ve midyeler gibi daha büyük organizmaların yerleşmesine daha elverişli hale getirir. Bu makrofouling organizmaları, kendilerini biyofilm kaplı yüzeye sabitlemek için özel yapışma mekanizmaları kullanırlar ve bu da artan yapısal karmaşıklığa ve çıkarmayı daha zor hale getirir (Georgiades 2023).

Deniz aracı gövdelerinde biyofilm oluşumunun önemli operasyonel ve çevresel sonuçları vardır (Hijnen 2018):

- Hidrodinamik Sürüklenme: Biyofilmler yüzey pürüzlülüğünü artırarak daha yüksek sürtünme direncine yol açar. Bu, sürtünmede %60'a kadar artışa neden olabilir ve hızı korumak için %40'a kadar daha fazla yakıt gerektirir.
- Yakıt Tüketimi ve Emisyonlar: Biyolojik kirlenme nedeniyle gereken ek yakıt, daha yüksek işletme maliyetlerine ve CO₂ ve diğer sera gazlarının artan emisyonlarına katkıda bulunur.
- Korozyon ve Yapısal Bütünlük: Biyofilmler korozyon süreçlerini hızlandırabilir, geminin yapısal bütünlüğünü tehlikeye atabilir ve artan bakım gereksinimlerine yol açabilir.
- Makroorganizma Çöküşü: Biyofilmler, deniz kabukluları ve midyeler gibi daha büyük kirlenme organizmalarının tutunması için bir substrat görevi görerek biyolojik kirlenme sorununu daha da kötüleştirir.

1.2.1. Antifouling Kavramı ve Stratejileri

Ekonomik ve çevresel etkileri olan ve karmaşık bir süreçte sahip biyofilm gelişiminin mekanizmalarının anlaşılmasındaki ilerlemeler zaman içerisinde etkili ve çevre dostu biyofilm oluşumunu önleme ve kontrol etme (antifouling) stratejilerinin oluşturulmasını sağlamıştır.

Geleneksel Antifouling Kaplamalar

Biyosidal antifouling boyalar, kirlenme organizmaları caydıran veya öldüren toksik bileşikler (örneğin bakır, çinko oksit ve tarihsel olarak tributiltin veya TBT) salarak çalışır. Biyositler, etkili olmalarına rağmen, hedef dışı deniz türlerine toksisite ve biyolojik birikim dahil olmak üzere ciddi çevresel etkilere sahiptir. TBT, ekolojik riskleri nedeniyle 2008'den beri IMO tarafından yasaklanmıştır (Yebra 2004).

Kirlenmeyi Gideren Kaplamalar (FRC'ler)

FRC'ler, düşük enerjili yüzeyler oluşturan ve organizmaların kalıcı olarak yapışmasını zorlaştıran silikon veya floropolimer teknolojilerine dayanır. Bu kaplamalar organizmaları öldürmez ancak hızla veya temizlik sırasında kolayca çıkarılabilir. Çevre dostudur ve yeşil nakliye girişimlerine uygundur. Düşük gemi hızlarında daha az etkilidir ve düzenli bakım gerektirir (Schultz 2010).

Biyomimetik ve Biyoesinlenmiş Yüzeyler

Doğal antifouling yüzeylerden (örneğin köpek balığı derisi veya lotus yaprakları) esinlenen bu yüzeyler, yapışmayı fiziksel olarak önlemek için mikro/nano ölçekli dokular ve hidrofobik kaplamalar kullanır. Yüzey pürüzlülüğü, elastikiyet ve düşük ıslanabilirlik organizmaların yerleşmesini engeller. Bunlar, toksinleri sızdırmadan ekolojik yüzeyleri taklit etmek için geliştirilmekte olan "yeşil kaplamaların" bir parçasıdır (Scardino 2011).

Fotokatalitik ve Akıllı Kaplamalar

Titanyum dioksit (TiO₂) gibi fotokatalizörler içeren kaplamalar, UV ışığı altında organik maddeleri parçalayan ve mikrobiyal yapışmayı önleyen reaktif oksijen türleri üretir. Bazıları akıllı işlevselliğe sahip olup, kirlenmeye dayanıklı durumlar arasında geçiş yapmak için pH veya ışık gibi çevresel tetikleyicilere yanıt verir.

Nanoteknoloji Tabanlı Yaklaşımlar

Gümüş nanopartiküller veya grafen oksit gibi nanomalzemeler, yüksek yüzey reaktiviteleri nedeniyle doğal antibakteriyel ve kirlenme önleyici özellikler sergiler. Bunlar, mikrobiyal hücre duvarlarını bozar veya çoğunluk algılama yollarına müdahale eder. Ancak, nanomalzeme salınımının potansiyel ekolojik etkisi hala araştırılmaktadır (Dobretsov 2013).

Elektrokimyasal ve Ultrasonik Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemde, deniz suyu girişleri veya gövdeler gibi metalik yüzeylerde biyolojik kirlenmeye neden olan organizmaları doğrudan uzaklaştırmak veya öldürmek için düşük voltajlı elektrik alanları uygulanır. Ultrasonik yöntemde ise mikroorganizmaların gövdelere ve diğer su altı yüzeylere yerleşmesini engelleyen titreşimler yaratmak için yüksek frekanslı ses dalgaları kullanılır (Chambers 2006).

Biyolojik Kontrol ve Çoğunluk Algılama Engelleme

Biyofilm oluşumunu bozmak için enzimler (örn. proteazlar, oksidazlar), peptitler veya quorum algılama inhibitörleri gibi doğal kirlenme önleyici maddeler kullanılmaktadır. Hedefe yönelik spesifik bileşenlerin kullanılabildiği bu yaklaşımın en büyük sınırlaması yüksek maliyeti ve kararlılığının düşük olmasıdır (Fusetani 2011).

Geliştirilen tüm bu stratejiler ile birlikte antifouling kaplamalardan beklenen temel özellikler aşağıda sıralanmıştır (Marine Fouling and Its Prevention 1952).

- ***Biyolojik kirlenmeyi önleme:*** Kaplama, yapışmaya çalışan organizmaları (örn. deniz kabukluları, yosunlar) henüz tutunma aşamasında veya hemen sonrasında zehirlmeli veya uzak tutmalıdır. Genelde toksik etki, kaplamanın yavaşça çözünmesi veya aşınmasıyla gerçekleşir. Uzun ömürlü kaplama, yeterli kalınlıkta toksik ve koruyucu matris içerir.
- ***Dayanıklılık:*** Dalga ve akışın aşındırma etkisine karşı koymalı, ayrıca darbelere dayanmalıdır. Güneş, dalga sıçraması ve yüzer döküntü nedeniyle, özellikle su hattında kaplamalar kolay yıpranır.
- ***Yapışma (Adhesion):*** Uygulanan astar veya katı yüzey üzerine güçlü tutunma sağlamalıdır, aksi halde, korozyon veya soyulma ortaya çıkabilir.
- ***Korozyona karşı etki ve düzgünlük:*** Özellikle çelik gövdelerde, kaplama sadece fouling'i değil, paslanmayı da engellemeli veya en azından altında yatan astar boyayı desteklemelidir. Bakır oksit ve bazı bakır toksik pigmentleri, çelikle reaksiyona girerek korozyonu hızlandırabileceğinden, uygun astar ve formülasyon şarttır. Geminin sürtünme direncini arttırmamak için mümkün olduğunca düzgün yüzey istenir.
- ***Uygulama kolaylığı ve hızlı kuruma:*** Fırça veya spreyle kolay uygulanmalı, hava şartları değiştikçe özellikleri çok bozulmamalıdır. Gemi bakım aralıkları genellikle çok kısadır; bu yüzden çabuk kuruyan veya sertleşen boyalar tercih edilir.
- ***Renk ve maliyet:*** Büyük ticari gemilerde genellikle renk önemli değilken, yatlar veya taktik amaçlar için renk seçimi ön plana çıkabilir. Antifouling boyada toksik

pigment (Cu, Hg vb.) pahalıdır, ama boyanın maliyeti, total bakım masraflarının genelde küçük bir kısmıdır.

Artan çevre düzenlemeleri ve sürdürülebilir deniz uygulamalarına duyulan ihtiyaçla birlikte, antifouling teknolojileri toksik kimyasal stratejilerden çevre dostu yeniliklere doğru kaymıştır. Gelişmiş kaplamalar, biyolojik olarak ilham alınan malzemeler ve fiziksel yaklaşımlar, maliyet, ölçeklenebilirlik ve dayanıklılıktaki zorluklar devam etse de umut verici alternatifler sunmaktadır. Ekolojik etkiyi en aza indirirken performansı optimize etmek için disiplinler arası araştırmaların devam etmesi gereklidir. Nanomalzemelerin kullanıldığı ve birden fazla etkinin bir arada sunulduğu kaplama sistemlerinin geliştirilmesi önemli yaklaşımlardan biridir. Sol-jel türevi kaplamalar çok yönlülükleri, ayarlanabilir özellikleri ve düşük çevresel etkileri nedeniyle umut vadeden bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır.

1.3. Sol-Jel Yöntemi ve Antifouling Kaplamalar

Sol-jel yöntemi, bir sistemin kolloidal süspansiyondan (sol) entegre bir ağa (jel) geçişini içeren kimyasal bir yöntemdir. Tipik olarak, tetraetil ortosilikat veya tetrametil ortosilikat gibi metal alkoksitler hidrolize edilir ve bir silika ağı oluşturmak üzere yoğunlaştırılır. Hafif işlem koşullarında (örneğin, ortam sıcaklığı ve basıncında) farklı özellikte organik veya inorganik bileşenlerin dahil edilmesine izin vererek, spesifik özelliklere sahip çok işlevli kaplamaların tasarlanmasını mümkün kılar [Brinker & Scherer, 1990]. Sol-jel yöntemi genellikle aşağıdaki adımlarından oluşmaktadır.

i. Hidroliz ve Yoğunlaşma: Metal alkoksitler (örneğin, silika için tetraetil ortosilikat) kolloidal bir süspansiyon veya "sol" oluşturmak için hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına girer.

ii. Jelleşme: Reaksiyonlar ilerledikçe, sol üç boyutlu bir ağa dönüşerek bir "jel" oluşturur.

iii. Kurutma ve Yoğunlaştırma: Jel, çözücülerini uzaklaştırmak için kurutulur ve gözenekli bir malzeme elde edilir. Daha fazla ısı işlemi (kalsinasyon) malzemeyi yoğunlaştırabilir ve özellikleri iyileştirebilir.

Bu yöntem, sıcaklığa duyarlı bileşenlerin dahil edilmesi için avantajlı olan nispeten düşük işleme sıcaklıklarında malzemenin bileşimi ve yapısı üzerinde hassas kontrol sağlar. Bileşimi, gözenekliliği, mekanik özellikleri ve fonksiyonelliği ayarlanabilir çeşitli formda malzeme üretimi sağlanabildiğinden pek çok endüstriyel alan için tercih edilmektedir. Maliyet etkinliği ile de öne çıkan ve bugünün hem bilim hem de endüstriyel süreçlerinde çok yaygın olarak kullanılan sol-jel teknolojisinin uygulama alanlarından bazıları kısaca aşağıda sunulmuştur.

Optik ve Elektronik: Sol-jel teknoloji, belirli optik ve elektronik özelliklere sahip ince filmler ve kaplamalar üretmek için kullanılmaktadır. Uygulamalar arasında yansıma önleyici kaplamalar, optik dalga kılavuzları ve elektronik cihazlarda dielektrik katmanlar bulunur (Mahato 2023).

Biyomedikal Uygulamalar: Biyomedikal alanda, sol-jel türevi malzemeler ilaç verme sistemleri, biyosensörler ve doku mühendisliği iskeleleri için kullanılır. İşlem, biyoaktif moleküllerin kapsüllenmesine ve özel gözeneklilik ve yüzey kimyasına sahip malzemelerin oluşturulmasına olanak tanır (Owens 2016).

Koruyucu Kaplamalar: Sol-jel kaplamalar korozyona, aşınmaya ve çevresel bozulmaya karşı koruyucu katmanlar sağlar. Dayanıklılığı ve performansı artırmak için metal, cam ve seramiklere uygulanırlar.

Tekstil Terbiyesi: Sol-jel işlemi, tekstillere antibakteriyel aktivite, alev geciktiricilik ve su iticilik gibi işlevsel özellikler kazandırmak için kullanılır. Bu, kumaş yüzeyine bağlanan sol-jel türevi kaplamalar uygulanarak elde edilir (Çamlıbel 2016).

Kataliz: Sol-jel yöntemleri, yüksek yüzey alanlarına ve kontrollü gözenek yapılarına sahip katalizörleri sentezlemek için kullanılır. Bu katalizörler, çevresel iyileştirme ve endüstriyel sentez işlemleri dahil olmak üzere çeşitli kimyasal reaksiyonlarda kullanılır.

Enerji Uygulamaları: Enerji teknolojilerinde, sol-jel işlemleri piller, yakıt hücreleri ve güneş hücreleri için malzemeler geliştirmek amacıyla uygulanır. Malzemenin özelliklerini nanometre ölçeğinde uyarlama yeteneği, bu enerji cihazlarının verimliliğini ve performansını artırır (Mahata 2023).

Marine teknolojilerinde antifouling özellikte sol-jel kaplamalar kullanımına yönelik çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda temel yaklaşım, sol-jel kaplamalar ile deniz araçlarının yüzey kimyası ve topografisi değiştirilerek biyofilm oluşumu engelleme veya uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktır. Deniz araçları teknolojileri için geliştirilen sol-jel kaplamalar için önerilen antifouling mekanizmaları (Banerjee 2011):

- Organizma yapışmasını engellemek için yüzey enerjisinin değiştirilmesi,
- Biyofilm oluşumunu engelleyen nanometre ölçeğinde pürüzlülüğün oluşturulması,
- Kontrollü salınım için gümüş veya bakır nanopartikülleri gibi çevre dostu biyositlerin kapsüllenmesi,
- Yapışan organizmaların kolayca uzaklaştırılmasını sağlayan hidrofobik veya hidrofilik kısımlarla fonksiyonelleştirmedir.

Antifouling kaplamalar için aranan özellikleri sağlayabilir, birden fazla özelliği bir arada sunabilen, uygulama kolaylığına sahip ve maliyet etkin sistemlerin geliştirilmesinde sol-jel kaplamalar bu alandaki güncel araştırmalardandır.

1.4. Amaç ve Kapsam

Bu tezde de deniz araçları teknolojisine yönelik biyofilm oluşumunu engelleyici sol-jel kaplamaların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, deniz araç teknolojilerinin yapımında kullanılan karbon fiber takviyeli tek tabakalı polimer kompozitlerin VARTM metoduyla üretimi hedeflenmiştir. Işık uyarımı altında kendi kendini temizleyen yüzey

özelliğinin biyofilm oluşumunu engellenmesi ve/veya kolay temizlenebilme karakteristiği sağlayacağı hipotez edilmiştir. Bu doğrultuda, farklı mol oranlarında Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerini içeren silan bileşiklerinden oluşan kaplama çözeltilerinin hazırlanması ve kaplama çözeltilerinin daldırarak kaplama yöntemiyle karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeylerine uygulanması planlanmıştır. Fotokatalitik ve ışık uyarımı altında süperhidrofilik özellik sergileyecek sol-gel kaplamalarının biyofilm oluşumuna etkisi incelenecektir.



2. KAYNAK TARAMASI

Geçtiğimiz son yarım yüzyılda farklı disiplinlerden pek çok bilimsel araştırmaya konu olan polimer matrisli kompozitler, bugün endüstri alanında birçok yere sahip olmanın yanı sıra sosyo-ekonomik ortamın da vazgeçilmezi haline gelmiştir. Çevremizde görebildiğimiz tüm hava, deniz, kara araçlarının birçok bölümlerinde, inşaat, enerji, tekstil, gıda, tıp, boya, mobilya, elektrik-elektronik vb. birçok alanda polimer matrisli kompozitlerin kullanılıyor olması günlük hayatımızla bu malzemeleri birleştirmektedir. Polimer kompozitlerin günlük hayatımıza hızla girmesi ve her geçen gün yeni bir alanda karşımıza çıkma sebebi, organik kimyasal temel yapılarından ve yapılarındaki çeşitliliği insanların kendi yararlarına kullanma isteğinden kaynaklanmaktadır. (İçli, 2006)



Şekil 2. 1. a) Karbonfiber takviyeli kompozit kapaklı uçak motor fanı; b) Cam elyaf takviyeli polimer kompozit rüzgâr türbin kanatları.

Yapısal polimer kompozitler grubunda ele alınan termoset tabanlı polimer kompozitlerin üzerinde yapılan çalışmalar son yıllarda artmasının en büyük sebebi, sağladığı üstün mekanik, kimyasal vb. özellikler ile metal malzemelere alternatif olarak kullanılabilir olması, birçok sektörde reel olarak kullanılabilmesi ve üretim proseslerinin uygulanabilir olmasından kaynaklanmaktadır. Termoset polimer matrisli kompozitlerin VARTM tekniği ile üretimi ise makro yapılarda sürdürülebilirliğin, hızlı üretim ve seri üretimler için düşük maliyet oluşturma verildiği avantajlar ile ön plana çıkmaktadır. Örneğin, Herrera ve arkadaşları Americana adlı bir ağaç tohumundan esinlenerek rüzgâr türbin bıçağı tasarımı yaptıkları çalışmalarında bıçağın yapısını, farklı yapısal karbon fiber katmanlarına sahip altı bölgeyle sonuçlanan kompozit şeklinde tasarlamışlardır. Tasarım ve malzeme konfigürasyonu tanımlandıktan sonra, uygun maliyetli bir işleme sahip bir kalite bıçağı elde edilmesine imkân veren uygun bir imalat tekniğini kullanmayı hedeflemişler, bu alanda ilk bıçak tasarımı olduğu ve gelecekte optimize edilebileceğini göz önünde bulundurularak sadece bir rijit kalıbı kullanan ve diğer LCM teknikleriyle (Reçine Aktarım Kalıplama RTM'si) karşılaştırıldığında daha düşük bir maliyetle sağlayan Vakum Destekli Reçine İnfüzyon (VARTM) tekniğini seçmişlerdir. VARTM tekniğinde kompozit malzemenin RTM prosesine göre daha az strese maruz kalmasından, türbin kanatları gibi karmaşık şekillerde bile vakum kullanılmasından dolayı yüksek kaliteli parçalar üretmişlerdir. VARTM tekniğinin kalıplama maliyetini düşürmek, kapalı

kalıp tekniği ile oluşan uçucu emisyon azaltımı ve aynı zamanda daha düşük enjeksiyon basınçlarına izin verebilmesi gibi avantajlarından dolayı öne çıktığını ifade etmişlerdir (Camilo Herrera ve ark. 2019).

Al-Qabandi ve arkadaşları da rüzgâr türbin kanatları için güçlendirilmiş epoksi ve polipropilen kompozitlerin sentezinde VARTM tekniğini kullanmışlardır. Vakum destekli reçine infüzyon işlemi, büyük metal aletlerle ilişkili maliyet ve tasarım zorluklarını azaltmak için geleneksel reçine transfer kalıplama (RTM) işleminin bir çeşidi olarak geliştirildiğini, geleneksel RTM işleminde olduğu gibi hassas bir metal kalıp yapma ihtiyacını ortadan kaldırdığını belirtmişlerdir. VARTM işleminin, daha düşük maliyet ve daha kısa başlama süresi gibi geleneksel RTM işlemlerine göre nispeten potansiyel bir maliyet avantajına sahip olmasının büyük ölçekli bileşenlerin üretimi için çok cazip olduğunu vurgulamışlardır. Ancak, VARTM tekniğinde kullanılan vakumlu torbanın esnek yapısının ön formun son kalınlığını ayarlama ve dolayısıyla polimer kompozitteki elyaf hacminin kontrolünü zorlaştırdığını tespit etmişlerdir. Düşük enjeksiyon basıncından (1 atm) dolayı, ön formdaki reçine akışını kolaylaştırmak için vakum torbası döşemesine yüksek geçirgenliğe sahip bir reçine dağıtım ortamı dahil edilmesi gerektiğini ifade etmişlerdir. Dağıtım ortamı düşük dirençli bir reçine yolu sağladığından, reçine dağıtım ortamını kolayca doldurur ve aşağı doğru sızıntı yapar ve ön formu ıslatır. Takviye ön formunun sıkıştırılması karmaşıktır ve takviyenin vakum basıncı altında sıkıştırılabilirliğine ve gevşemesine ve takviye ile reçine akışı arasındaki etkileşime bağlıdır. Sadece bir katı kalıp parçasının kullanıldığı VARTM’da itici kuvvet, ön formun sıkıştırılmasından sorumlu kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Sıkıştırma kuvveti, kalıptaki vakum seviyesi ile ortamdaki ortam basıncı arasındaki fark olarak verilmektedir. Bu nedenle, sıkıştırma kuvveti, enjeksiyon sırasında ön formda aynı olmayacaktır ancak bunun yerine, atmosferik basınçta girişten çıkış basıncına eşit bir basınca sahip olan akış cephesine bir miktar basınç dağılımı olacaktır. Bunun aynı zamanda nihai kalıplanmış kısımda bir kalınlık gradyanı ile sonuçlanması O Al-Qabandi ve arkadaşları tarafından VARTM işleminin en kritik dezavantajlarından biri olarak kabul edilmiş ve sonuç olarak, son 10 yılda, VARI işleminin, parçanın sadece bir tarafının ana mesele olduğu uygulamalarda, örneğin deniz araçları ve yel değirmeni bıçaklarında yoğun bir şekilde kullanıldığına dikkat çekmişlerdir (O Al-Qabandi ve ark. 2014).

Bulgakov ve arkadaşları ise VARTM yöntemi ile karbon fiber takviyeli propargil eter/ftalonitril kompozit üretimini gerçekleştirmişlerdir. Ftalonitriller, ısıya en dirençli polimerlerdir, ancak zayıf işleme özellikleri nedeniyle, sadece prepreglerden (bir çözelti tekniği ile üretilen) üretilen kompozitler olduğu, otoklav dışı karbon fiber takviyeli polimer kompozit (CFRP) üretim teknikleri için uygun ftalonitril reçinelerinin geliştirilmesini sağlamak amacıyla VARTM yöntemi ile yeni ısıya dayanıklı ve aleve dayanıklı kompozitler elde etmenin mümkün olduğunu söylemişlerdir. Otoklav dışı işleme için yeni reçinelerin tasarımına alternatif bir yaklaşım olarak, iki termoset grubu (fenolik propargil eter ve ftalonitril) içeren hibrit monomerleri kullanılarak CFRP’leri VARTM yöntemi ile sentezlemişler ve mükemmel sıcaklık direncinin yanı sıra ılımlı mekanik özellikler gösterdiklerini bildirmişlerdir. Böylece, kompozit kalıp imalatı, jet motor kanatları üretimi veya hipersonik uçakların yüzeyleri için uygun olabileceğini belirtmişlerdir (Boris A. Bulgakov ve ark. 2018).

Doğan ve Arman hidrotermal yaşlanma altında kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki donatı tiplerinin ve istifleme dizisinin rollerini incelemek için yaptıkları

çalışmada, takviye elemanı olarak tek yönlü cam elyaf ve karbon elyaflarla birlikte epoksi reçine kullanmışlardır. Kompozitlerin üretimi için VARTM tekniğini kullanmışlar ve numuneleri ASTM standartlarına göre hazırlamışlardır. Yapılan çalışma sonucunda; cam fiber takviyeli kompozitlerin gerilme dayanımı yaşlanma süresiyle azalırken, karbon ve hibrid kompozitler için önemli bir değişikliğin gözlenmediği ortaya çıkmıştır (Doğan ve Arman, 2018).

Dionisis Semitekolos ve arkadaşları da polimetakrilik asit yüzey işlemi ile ileri karbon fiber kompozitlerin yüzey analizini ve mekanik özelliklerinin değişimini inceledikleri çalışmalarında VARI tekniği ile CFRP'ler üretmişler ve daha sonra makro ölçekli mekanik testlerle test etmişlerdir. Elektropolimerizasyon aracılığıyla fiber-matris arayüzey kuvvetinin değişimi incelenmiş, mekanik performans değerlendirmesi için hem modifiye edilmiş hem de edilmemiş CFRP'leri kullanmışlardır. Tüm modifiye edilmiş kompozit örneklerin artan mekanik performans sergilerken, en iyi değerler Interlaminar Shear Strength'te (ILSS) olduğunu bildirilmiştir (Dionisis Semitekolos ve ark. 2018).

Üretim tekniği, matris ve elyaf türü, matris-fiber oranları, fiber oryantasyonu, kürleşme ajanları, kürleşme sıcaklığı-sıcaklık aralıkları vb. parametrelerin kompozitin mekanik, kimyasal, elektriksel vb. özellikleri üzerine etkileri konusunda çok sayıda kitap, makale, tez gibi yayınlar mevcuttur. 21. yüzyılın ilk başlarından itibaren, yani nanobilim araştırmalarının görünür hale gelmesiyle birlikte, polimer matrisli kompozit araştırmalarında nanoteknolojik yaklaşımlar kullanılmaya başlanılmıştır. Yüksek mukavemet/ağırlık oranı, dayanıklılık ve çevresel direnç gibi özellikleri nedeniyle havacılık, otomotiv, denizcilik ve biyomedikal gibi pek çok sektörde yaygın olarak kullanılan CFRP'lere nanoparçacıklar, nanolifler, nanokaplamalar vb. nanomalzemelerin dahil edilmesiyle mekanik, termal ve elektriksel özelliklerinde önemli gelişmeler elde edilmiştir. Örneğin, CFRP'lerin yüzey özelliklerini iyileştirmek için nanokaplamalar kullanılmıştır. Silika (SiO_2), karbon nanotüp (CNT) ve metal oksit bazlı nanokaplamalar sayesinde CFRP'lerin aşınma direnci, yüzey enerjisi, hidrofilitik ve yapışma özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir. CNT kaplamalarının, doğal lif-matris ara yüzey bağını güçlendirerek çekme ve bükülme dayanımını artırdığı bildirilmiştir (Sonat 2021).

Termoset reçineli, karbon fiber takviyeli polimer matrisli kompozitlerin yoğun olarak kullanıldığı alanlardan biri de deniz teknolojileridir. Deniz teknolojilerinde kullanılan metal veya polimer kompozit yüzeylerine sahip gemi gövdeleri, boru hatları, su arıtma membranları gibi çok çeşitli altyapı ve ekipmanlar, biofilm oluşturan mikroorganizmalar, deniz yosunları ve kabuklu canlılar tarafından hızla kirlenmekte ve korozyon, performans düşüşü ve bakım masrafları gibi pek çok olumsuz etkiye yol açmaktadır. Nanoteknolojinin gelişimiyle birlikte karbon, metal ve polimer esaslı nanoölçekli malzemelerin antibakteriyel, hidrofob, protein adsorpsiyonu engelleyici vb. özellikleri deniz biyokirlenmesi, su arıtma ve tıp uygulamaları gibi alanlarda yüksek potansiyel gösterdiği bulunmuştur. Antifouling özellik sergilediği yapılan araştırmalar ile kanıtlanmış metal dışı nanomalzeme türlerinden biri karbon esaslı nanomalzemelerdir. Bunlar büyük yüzey alanı, düşük yoğunluk ve fizikokimyasal dayanım avantajlarıyla öne çıkmaktadır. Silika esaslı nanomalzemeler (örneğin SiO_2 partikülleri, silika nanokapsüller) ise düşük zehirlilik ve yüksek yüzey modifikasyon kabiliyeti sayesinde antifouling kaplamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Diğer türler arasında, bor nitrür (BN) ve grafitik karbon nitrür ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) dikkat çekmektedir. BN, kimyasal kararlılığı ve yüksek

termal iletkenliği ile ön plana çıkarken, g-C₃N₄ fotokatalitik özellikleri nedeniyle membranlarda organik kir giderimi ve antibakteriyel etkiye katkı sağlayabilmektedir (Wang 2024).

Metal esaslı nanomalzemelerde gümüş, altın, selenyum gibi metal nanoparçacıklar ve bunların farklı bileşikleri antifouling uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle bakır ve türevlerinin (Cu, CuO, Cu₂O) deniz kaplamalarında kullanımı yaygındır. Fakat, metal nanomalzeme kullanımının deniz ekosistemine olan etkileri ve toksisite seviyesi de araştırılmaktadır. Metal oksit nanoparçacıklar içinde özellikle TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi ve ışık uyarımı altında oluşturduğu süperhidrofilik ile yüzeylerde biyofilm oluşumunu azalttığı tespit edilmiştir. Denizcilik alanında artık “yeşil” veya “non-toxic” kaplamalara ihtiyaç artmakta; bakır, çinko gibi iyon salınlı sistemlerin kullanımında çevre regülasyonları da önem taşımaktadır (Wang 2024).

Biyofilm oluşumu en büyük sorunlardan olan deniz araçları teknolojileri için umut verici nanoteknolojik çözüm önerilerinden biri yüzey özelliklerinin değiştirilmesidir. Gemi bordaları, su altı pervaneler ve denizaltı petrol boru hatları gibi deniz ortamında kullanılan malzemelerde, CFRPler metal malzemelere kıyasla daha yüksek özgül mukavemet ve doğası gereği bir miktar hidrofobiklik sunsalar da klasik düz CFRP katmanlı yapıların mekanik ve su itici özellikleri yeterli bulunmamaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalardan birinde, koelakant balığı (coelacanth) pullarının iç yapısından ve lotus yaprağının yüzey dokusundan esinlenerek, CFRPlerin hem mekanik dayanımını hem de hidrofobik özelliklerin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada, koelakant balığının pullarındaki çift sarmal (double-helical) benzeri fiber diziliminden esinlenilerek daha yüksek darbe ve basma dayanımı sağlayacak fiber dizilimi hedeflenmiş, lotus yaprağının yüzeyindeki mikro/nano ölçekli hiyerarşik çıkıntılar (papilla ve tübül benzeri yapılar) sayesinde oluşan süperhidrofobik özelliğın taklit edilerek üretilecek CFRP kompozit yüzeylerine uygulanabilecek bir kaplama tasarlanmıştır. Geliştirilen kaplamalara düşük hız darbe testi, basınç testi, üç nokta eğilme testi ve çekme testi uygulanmıştır. Biyonik kaplamanın su iticiliğini doğrulamak adına temas açısı ölçümleri, damla sekme testleri, kendi kendini temizleme testleri ve yağ kirliliğinin (petrol/hidrokarbon vb.) karşı dirençleri incelenmiştir. Farklı boyutlu SiO₂ ile kaplanmış yüzeylerin su temas açıları incelenmiş ve 20 nm'lik SiO₂ tanecikleri ile kaplanmış yüzeyde temas açısının 156,5° olduğu görülmüştür (süperhidrofobik sınır >150). Aşınma dayanımı testlerinde ise 20 nm SiO₂ kaplamalı yüzeyin uzun süreli sürtünme döngülerine rağmen 150° üstü temas açısını koruduğunu gözlemlemişlerdir. Bu nanoteknolojik yaklaşımın denizcilik, sualtı taşıtları, petrol platformları gibi sert ve korozyon riski yüksek ortamlarda kullanılan CFRP temelli ekipmanların dayanımını artırmak ve yüzeyde biyofilm oluşumunu azaltabilmek adına önemli bir potansiyel sunduğu ifade edilmiştir (Shi 2022).

Yapılan başka bir çalışmada, ZnO nanoçubuklarını içeren kaplamaların antifouling potansiyeli araştırılmış, özellikle, ışık varlığında ZnO'nun fotokatalitik aktivitesi sayesinde reaktif oksijen türleri (ROS) üretmesi ve bunun mikroorganizmalara zarar verme mekanizmaları üstünde durulmuştur. Laboratuvar koşullarında ZnO nanoçubuk içeren kaplamaların ışık altında (güneş simülasyonu) deniz bakterisi (*Acinetobacter* sp.), mikroyosun (*Tetraselmis* sp.) ve *Bugula neritina* larvalarının tutunma/çoğalma/yerleşmesini belirgin şekilde engellediğini göstermiştir. Karanlık

koşullarda gözlemlenen etkinin kaybolması, fotokatalitik ROS üretiminin bu antifouling mekanizmasında kritik olduğunu ortaya koymuştur (Al-Fori 2014).



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Çalışma kapsamında kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1’de, cihazlara ait bilgiler ise Tablo 3.2’de yer almaktadır.

Tablo 3.1. Nanopartikül sentezi, kaplama çözeltisinin hazırlanması ve polimer kompozit üretiminde kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasalın Adı	Kimyasal Formülü	Firma
Titanyum(IV) isopropoksit (Ti(OPr ⁱ) ₄)	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti M _A : 284.25 g/mol d: 0.937 g/cm ³	ABCR (AB106344)
3- (glisidiloksipropil)trimetoksisilan	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si M _A :236.38 g/mol d: 1.070 g/cm ³	ABCR (AB111152)
Tetraetoksisilan (Si(OEt) ₄)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si M _A :208.33 g/mol	ABCR (AB111385)
Hidroklorik asit	HCl M _A : 36.46 g/mol	MERCK (100317)
Kalay(II)asetat	Sn(CH ₃ CO ₂) ₂ M _A : 36.46 g/mol	SİGMA-ALDRİCH (345164)
2-Propanol	C ₃ H ₈ O M _A : 60.1 g/mol d: 0.786 g/cm ³	TEKKİM (TK.090250)
Etanol	C ₂ H ₅ OH M _A : 46.068 g/mol d: 0.789 g/cm ³	TEKKİM (TK.200655)
Prime 27 epoksi infüzyon reçinesi	-	GURİT
Prime 20 kürleştirici ajan	-	GURİT
CX600 E05A-45/45 b1ax1al karbon-127cm	-	METYX

Tablo 3.2. Sentez ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar, kullanım amaçları

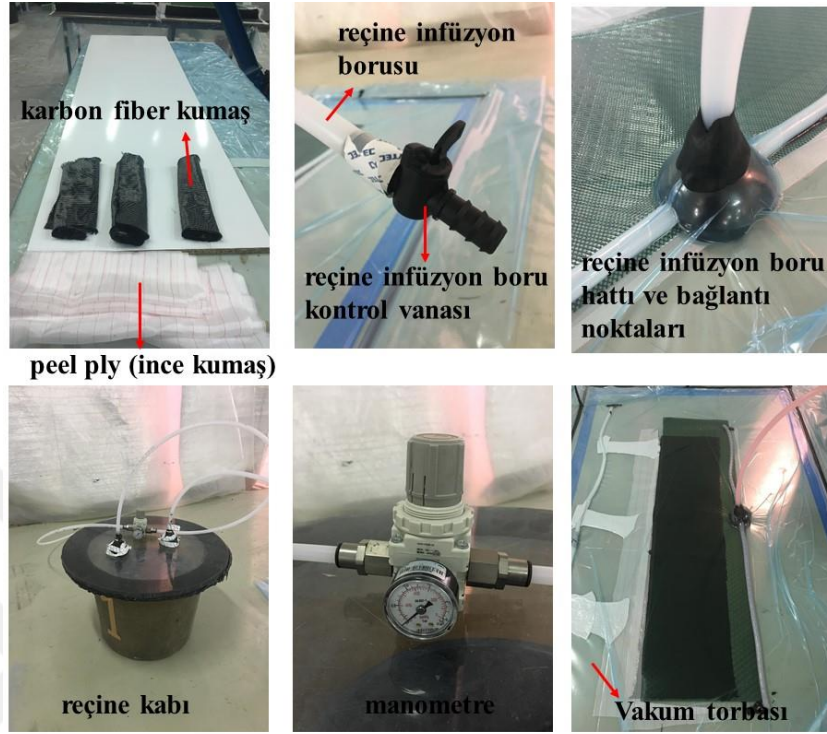
Cihazın Adı	Markası ve Modeli	Kullanım Amacı
Manyetik karıştırıcı	IKA	Sıvıların karıştırılması işlemlerinde kullanılmıştır.
Santrifüj cihazı	Hermle Z 236 X	Nanopartiküllerin çöktürülmesinde kullanılmıştır.
Analitik terazi	Precisa XB	Tartım işlemlerinde kullanılmıştır.
Ultrasonik banyo	Elma Transsonic-660/H	Partiküllerin dispersiyon işlemlerinde kullanılmıştır.
Etüv	Heratherm\Thermo Scientific	Kaplamaların ısıtılmasında kullanılmıştır.
Vakum etüvü	Binder VD 23	Partiküllerin kurutulmasında kullanılmıştır.
Hidrotermal ünite	Berghof	Partiküllerin sentezinde kullanılmıştır.
Geçirimli elektron mikroskobu	FEI	Partiküllerin boyut ve şekil dağılımlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.
X-Işınları kırınım difraktometresi	Rigaku-Smartlab	Partiküllerin kristal yapısının belirlenmesinde kullanılmıştır.
Zetasizer	Malvern Instruments	Partiküllerin boyut ve zeta potansiyeli ölçümlerinde kullanılmıştır.
Fourier Transform Infrared Spektroskopisi	Perkin Elmer	Kaplama çözeltilerinin kimyasal olarak tanımlanmasında kullanılmıştır.
Pertometre	Mahr, Marsurf PS1	Polimer kompozit yüzeylerinin pürüzlülük ölçümünde kullanılmıştır.
Temas Açısı Ölçüm Cihazı	KSV Instruments CAM 200	Polimer kompozit yüzeylerinin suya karşı davranışlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.2. Metot

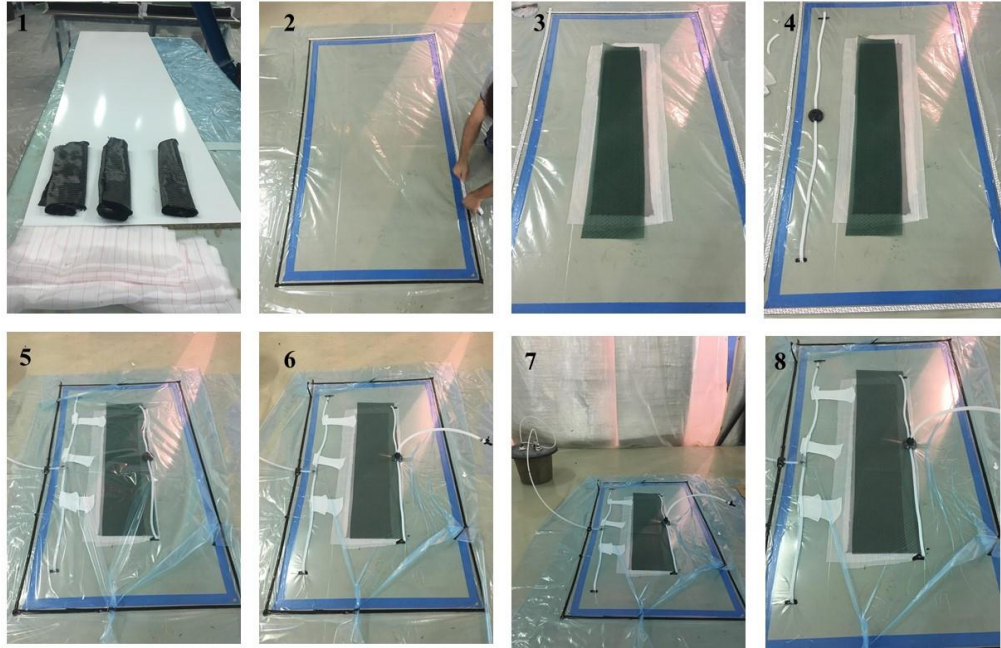
3.2.1. Vakum İnfüzyon Yöntemi ile Karbon Fiber Takviyeli Kompozit Üretimi

Tek tabaka karbon fiber kumaştan oluşan tabakalı kompozit vakum infüzyon-torbalama yöntemi ile üretilmiştir. VARTM yönteminde kullanılan kimyasal ve teçhizata ait görüntüler Şekil 3.1’de, üretime ait görüntüler ise Şekil 3.2’de sunulmuştur. Bu yöntemde, peel ply (ince kumaş)- karbon fiber- peel ply- mesh (delikli plastik) tabakaları oluşturulduktan sonra (Şekil 3.2, 1-3) reçinenin infüzyonu için reçine transfer boruları yerleştirilmiştir (Şekil 3.2, 4-6). Sistem vakum torbasına alındıktan sonra -1 atm vakum

altında reçinenin sisteme infüzyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2, 7-8). Ön-kürleşme ve tam kürleşme sağlanıncaya kadar (12-16 saat) 30-40°C’de bekletilmiş ve kompozit yüzeyinin sertliğine bağlı olarak süreç tamamlanmıştır.



Şekil 3. 1. VARTM yöntemiyle polimer kompozit üretiminde kullanılan kimyasal ve teçhizat.



Şekil 3. 2. VARTM yöntemiyle tek tabakalı karbon fiber takviyeli polimer kompozit üretimi aşamalarına ait gerçek görüntüler

3.2.2. Sn²⁺ katkılı TiO₂ nanopartiküllerinin sentezi

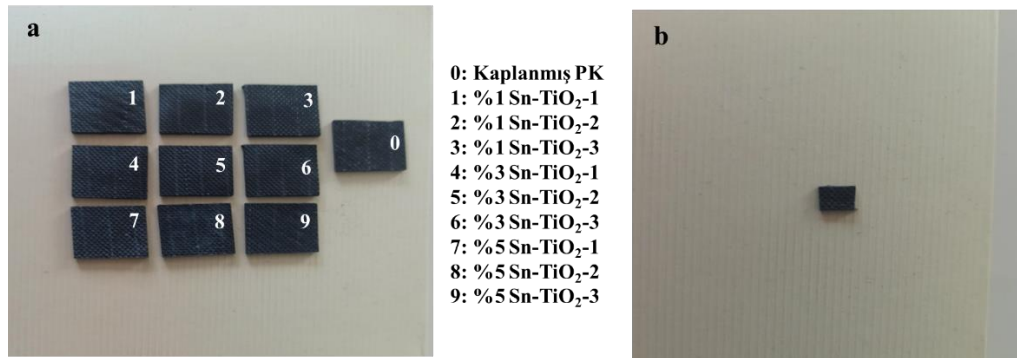
Çalışma kapsamında molce (n/n, Sn²⁺/Ti(OPrⁱ)₄) %1, %3 ve %5 oranlarında Sn²⁺ iyonları içeren TiO₂ nanopartikülleri (Sn-TiO₂) hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Farklı oranlarda Sn²⁺ iyonları içeren Sn-TiO₂ sentezinde aynı sentez prosedürü takip edilmiş ve HCl/ Ti(OPrⁱ)₄, H₂O/ Ti(OPrⁱ)₄ ile C₃H₈O/ Ti(OPrⁱ)₄ oranları sabit tutulmuştur. 20 g Ti(OPrⁱ)₄ 64 ml izopropanolde dağıtıldıktan sonra üzerine 0.881 ml HCl, istenilen miktarda kalay(II)asetat ve ultra saf su ilave edilmiştir. Teflon kap içinde çelik reaktöre alınan karışım 225 °C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuştur. Kendiliğinden oda sıcaklığına soğuyan karışımdan çöken Sn-TiO₂ nanopartikülleri isopropoksit ile 2-3 kez yıkandıktan sonra vakum etüvünde 40°C’de kurutulmuştur.

3.2.3. Sn-TiO₂ nanopartiküllerini içeren kaplama çözeltilerinin hazırlanması

Karbon fiber takviyeli lamine kompozit yüzeylerine antifouling özellik kazandırılması amacıyla Sn-TiO₂ nanopartiküllerini içeren çözeltileri hazırlanmıştır. Silisyum inorganik polimer ağna dayanan kaplamalar için silan temelli kaplama çözeltileri kullanılmıştır. Bu kapsamda, öncelikle 10 g 3-(glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GLYMO) ve 8.8 g tetraetoksi silan (TEOS) bileşikleri 25 g etanolde dağıtılmış ve devamında 0.67 g HCl ve 2.29 g ultra saf su ilavesi gerçekleştirilmiştir. Silan bileşiklerinin hidroliz-kondenzasyonu reaksiyonlarının tamamlanması için 2 saat karıştırılmasını takiben farklı oranlarda Sn-TiO₂ nanopartikülleri ilave edilmiştir. Kompozit yüzeylerine uygulanacak karışımlarda üç farklı oranda Sn²⁺iyonu içeren Sn-TiO₂ miktarlarının kütlece %15, %26 ve %35 olacak şekilde sabitlenmiştir.

3.2.4. Antifouling Özelliikli Polimer Kompozit Yüzeylerinin Hazırlanması

Molce %1, %3 ve %5 oranlarında Sn²⁺ iyonları içeren Sn-TiO₂ nanopartikülleri ile kütlece %15, %26 ve %35 oranlarında kaplama çözeltileri 7 mmx7 mm boyutlarındaki polimer kompozitlerinin yüzeylerine daldırma yöntemi ile uygulanmıştır. Bu kapsamda, öncelikle polimer kompozitler 7 mmx7 mm boyutlarında kesilmiş ve 1 gece 40 °C’de kurutulmuştur (Şekil 3.3-a). Kuru yüzeylere kaplama çözeltilerine daldırarak kaplama gerçekleştirildikten sonra 85 °C’de 2 saat ısıtılma tabi tutulmuştur.



Şekil 3. 3. a) Analizler için kullanılmış yüzeyi kaplanmış ve kaplanmamış kompozitler, b) Antibakteriyel ve antifouling testleri için kullanılan polimer kompozit örneği

3.2.5. Antibakteriyel aktivite analizleri

Kaplamaların antibakteriyel aktiviteleri Gram pozitif *Staphylococcus aureus* ATCC 23213 kullanılarak tamamlanmıştır. Bakteri, 37 °C’de 100 rpm’de 24 saat boyunca aktifleştirilmiş, gelişen kültürlerden 0.5 McFarland değerli çözeltiler hazırlanmıştır. Kaplamalar saf etanolde 15 dk süresince bekletilerek steril edilmiş, ardından 0.5 McFarland kültürlerini içeren tüplere yüzeyler eklenmiş, 37°C, 100 rpm’de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonucunda örneklerden seri dilüsyon yapılmış, her bir örnek için 100 µl olacak şekilde, Nutrient agar üzerine damlatılmıştır. Ekimi yapılan örnekler 37°C’de 24 saat inkübasyona bırakılmış, 24 saat sonunda canlı koloni sayısı kob/mL olarak sayılmıştır.

3.2.6. Antifouling aktivite analizleri

Kaplamaların antifouling (antibiyofilm) aktivite analizleri, 24 kuyucuklu plaka yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Çalışmada *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 biyofilm bakterisi kullanılmıştır. 1 mL Nutrient broth besiyeri içine 10 µL bakteri kültürü (10^6 kob/mL) ve etanol ile steril edilen yüzeyler kuyucuklara eklenerek 37°C, 100 rpm’de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondan sonra hafif bağlı hücreleri temizlemek için saf su ile yıkama yapılmış, plaka kurutulduktan sonra duvarlara yapışmış hücreler %0.5’lik kristal viyole çözeltisi ile 10 dakika boyunca boyanmıştır. Fazla boyalar saf su ile temizlendikten sonra 1 mL susuz asetik asit çözeltisi kuyucuklara eklenerek 10 dakika boyunca normal oda sıcaklığında inkübe edilmiştir. Absorpsiyon UV-Vis spektrofotometrede 595 nm’de ölçülmüştür.

3.3. Nanopartiküllerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

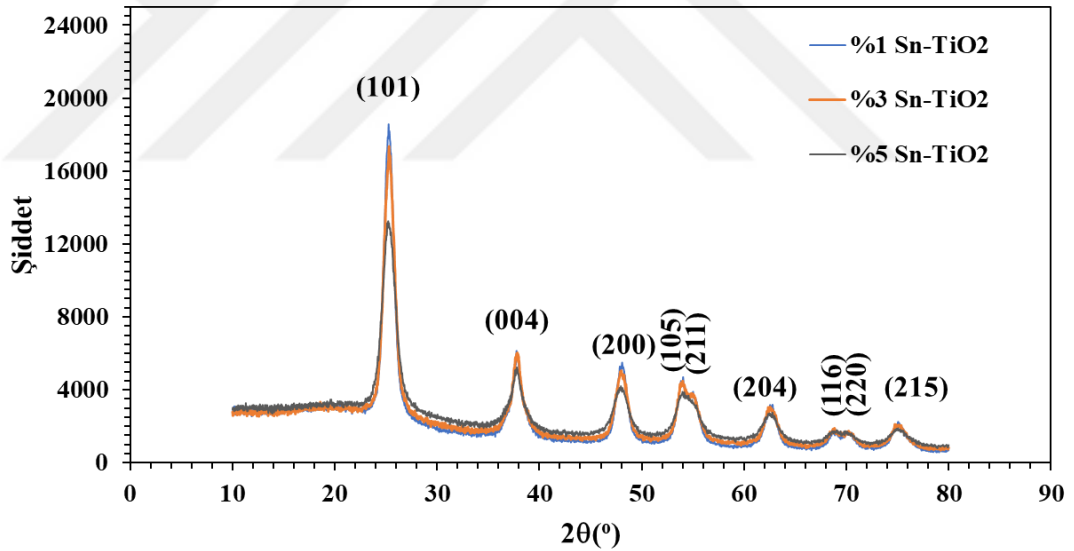
Tez kapsamında, VARTM yöntemiyle üretilen karbon fiber takviyeli polimer kompozitlerine antifouling özellik kazandırılması amacıyla fotokatlitik özelliği iyi bilinen ve ışık etkili süperhidrofilik karakter gösteren Sn-TiO₂ sol-jel kaplama bileşimleri geliştirilmiştir. Üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde herhangi bir inceleme yapılmamıştır. Sentezlenen Sn katkılı TiO₂ nanopartiküllerinin kristal yapısı X-Işınları Kırınım Difraktometresi (XRD), hidrodinamik çapları Dinamik Işık Saçılım Spektroskopisi (DLS), yüzey yükleri Zetasizer, şekil ve boyutları Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılarak belirlenmiştir.

Kaplama çözeltilerinde silan karışımı-TiO₂ etkileşimleri ile farklı oranlarda Sn-TiO₂ içeren polimer kompozit yüzeylerinde yüzey-kaplama arasındaki etkileşimler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi kullanılarak incelenmiştir. Kaplanmış polimer kompozit yüzeylerinin yüzey gerilimi ve karakteristiği temas açısı ölçüm cihazı ile tespit edilmiştir. Kaplanmamış ve kaplanmış yüzeylerin pürüzlülük ölçümleri pertometre ile ölçülmüştür. Kaplanmış ve kaplanmamış yüzeylerin antibakteriyel ve antifouling özellikleri ise sırasıyla *Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 biyofilm bakterisine karşı incelenmiş ve değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sn katkılı TiO₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

Antifouling özellik göstermesi nedeniyle deniz araçlarının dış yüzeylerinin kaplanmasında kullanılan boya içeriğindeki organokalay bileşiklerinin (tribütilkalay) deniz ekosistemine verdiği zarar çok iyi bilinmektedir. Kalay'ın sağladığı biyofilm oluşumunu engelleme özelliğinin ekosisteme daha az zararlı olabilecek ve deniz suyuna karşı kararlılığını koruyabilecek alternatif bir kaplama bileşiminin oluşturulması hedeflenen bu çalışmada, silan temelli sol-jel kaplamalarda Sn²⁺ iyonları içeren TiO₂ nanopartikülleri kullanılmıştır. TiO₂ nanopartiküllerinin kristal yapısının ve fazının belirlenmesi amacıyla Cu ışın tüpüne sahip X-Işınları kırınım difraktometresinden ($\lambda=0,154059$ nm, 40 kV, 15 mA ve 5°/dk) yararlanılmıştır. Şekil 4.1.'de farklı mol oranlarında Sn²⁺ iyonları içeren TiO₂ nanopartiküllerinin XRD spektrumu görülmektedir. Tüm Sn²⁺ oranları için miller indisleri (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), (224) olan düzlemler anatase kristal yapısına sahip TiO₂ nanopartiküllerinin elde edildiğini göstermektedir (JCPDS# 21-1272). Spektrumda TiO₂'nin diğer kristal fazları olan brokit ve rutil fazlarına dair herhangi bir sinyal gözlenmemiştir.



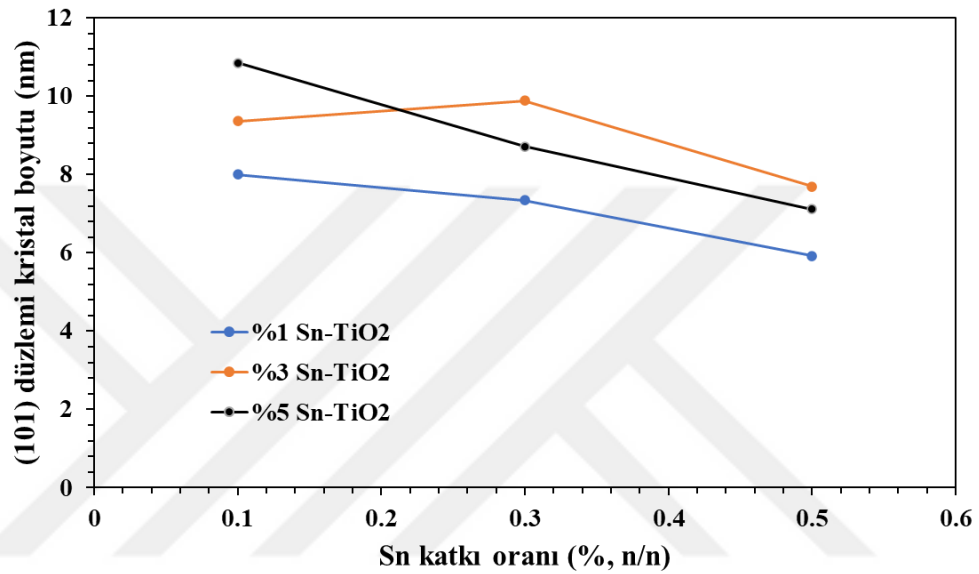
Şekil 4. 1. Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartiküllerine ait XRD spektrumu.

Anataz kristal formuna ait TiO₂ nanopartikülleri için XRD spektrumunda 2θ:25.32'de görülen ve (101) düzlemine karşılık gelen pike ait FWHM değerlerinden Scherrer eşitliğine göre kristalite boyutları hesaplanmıştır.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

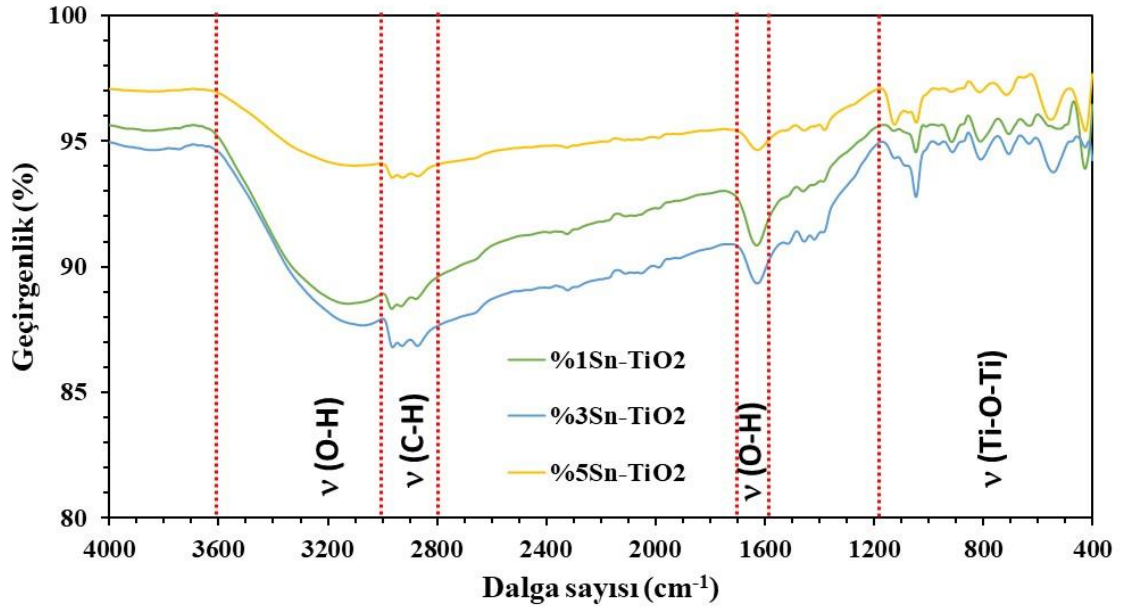
Eşitlikte; d: kristalite boyutu (nm), K: boyutsuz şekil faktörü (küresel yapılar için 0.9), λ : X-Işını dalga boyu, β : ilgi pikin maksimumun yarısındaki genişleme (FWHM, radyan) ve

θ : Bragg açısı ($^{\circ}$)dır. Scherrer eşitliğine göre hesaplanan kristalite boyutlarının TiO_2 ana matrisine katkılanan Sn^{2+} miktarına göre değişimini veren grafik ise Şekil 4.2’de verilmiştir. Sn^{2+} iyonlarının çapı 112 pm (Stöwe 2020) olup TiO_2 ana kristal kafesi içindeki boşluklara yerleşmesi beklenmektedir. Katkılama sonrası XRD deseninde ilave yeni piklerin olmaması Sn^{2+} iyonlarının boşluklara yerleştiğini göstermektedir. Katkılan Sn^{2+} iyon miktarı arttıkça TiO_2 ’ye ait pikler genişleyip şiddetleri azalmıştır. (101) düzlemine ait FWHM değerleri alınarak hesaplanan kristal boyutları katkılan Sn^{2+} iyon miktarı arttıkça düşmüştür. Bu durum, Sn^{2+} iyonlarının TiO_2 ’nin çekirdeklenme aşamasında hızını baskılayarak partikül büyümesinin engellediğini göstermektedir.



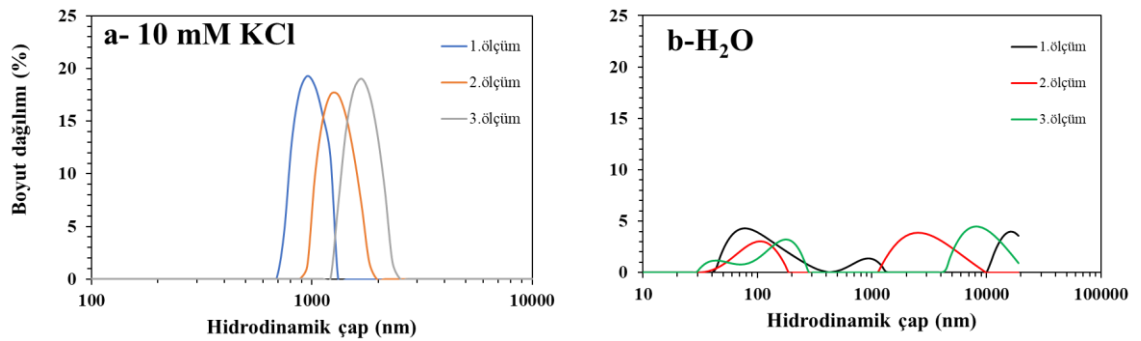
Şekil 4. 2. Farklı Sn^{2+} iyonları katkı oranına göre (101) düzlemi için kristalite boyutu değişimi

Farklı mol oranlarında Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerinin (Sn-TiO_2) $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında çekilmiş olan FTIR spektrumu Şekil 4.3’de görülmektedir. Spektrumda, IR ışığı ile uyarım altında Sn-TiO_2 nanopartiküllerine ait olan çeşitli grupların farklı dalga boylarındaki titreşimleri gözlenmektedir. $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen geniş bant Sn-TiO_2 nanopartiküllerinin sahip olduğu yüzey -OH gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Fiziksel olarak adsorplanan su molekülü veya yüzey -OH gruplarına ait bükülme titreşimi ise 1622 cm^{-1} ’de gözlenmektedir. $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen düşük şiddetli pikler ise Sn-TiO_2 sentezinde kullanılan $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ ve izopropil alkol kalıntılarından gelen alkil grubu C-H gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. 1200 cm^{-1} ’in altında görülen geniş yoğun bant Ti–O–Ti titreşimlerinden, 540 cm^{-1} civarında görülen pik ise Ti–O ve Ti–O–Ti çerçeve bağlarının bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. 3. Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait FTIR spektrumu

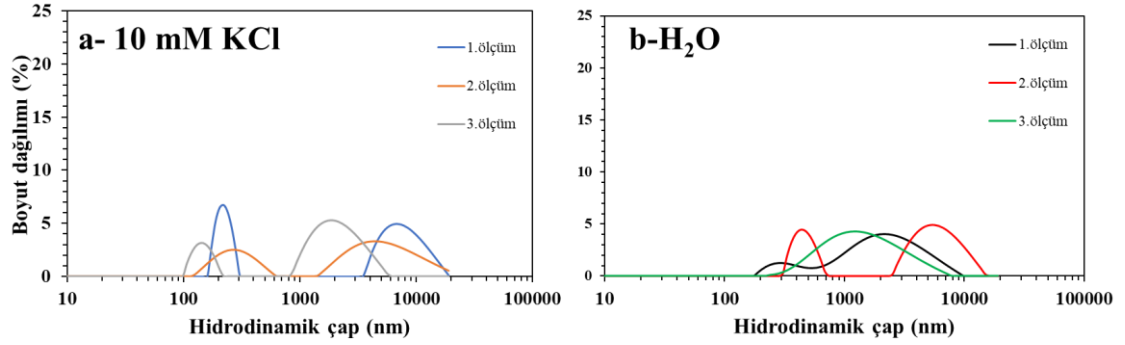
FTIR spektrumları, Sn-TiO_2 nanopartiküllerinin sahip olduğu yüzey hidroksil grupları ile silan bileşikleri arasında kimyasal bağın oluşabileceğini işaret etmektedir. Sentezlenen Sn-TiO_2 nanopartiküllerinin 10 mM KCl çözeltisi ve saf suda hazırlanmış dispersiyonları ile ölçülmüş olan hidrodinamik çaplarının yoğunluk ağırlıklı dağılım grafikleri Şekil 4.4-4.6'da sunulmuştur. 10 mM KCl çözeltisi ortamı iyonik şiddetin sabitlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Fizikokimyasal özelliklerin belirlenmesinde sabit iyonik şiddet kullanımı oldukça önemlidir.



Şekil 4. 4. %1 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait DLS grafikleri

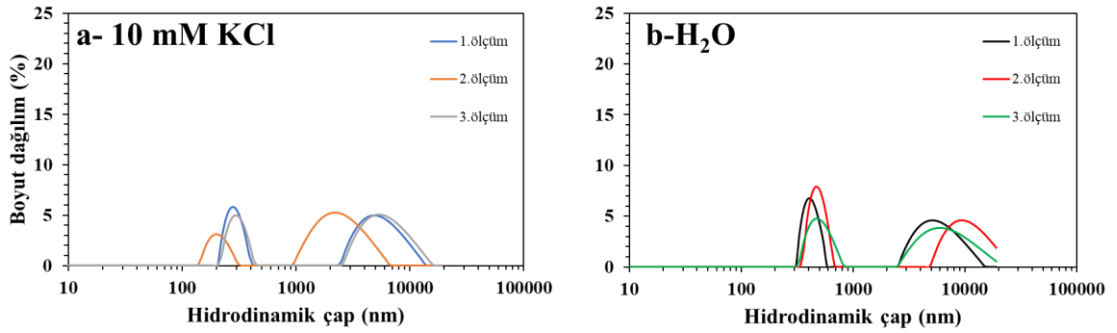
Sabit iyonik şiddet ortamında ve oda sıcaklığında alınan ölçüm sonuçlarına göre, 10 nm altında kristalite boyutlarına sahip partiküller yoğun aglomera (kümelene) halindedir. Tablo 4.1'den de görüldüğü üzere partikül hidrodinamik çapları mikron boyutlarına ulaşmıştır. Art arda gerçekleşen ölçümler arasında bile partikül hidrodinamik çapları arasında değişimler gözlenmektedir. Hidrodinamik çapların bu kadar yüksek

olması küçük partikül boyutu ile yakından ilgilidir. Bilindiği üzere, yüzeyi yüklü bir parçacığın boyutu ile etrafında oluşacak hidrodinamik tabaka büyüklüğü ters orantılıdır.



Şekil 4. 5. %3 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait DLS grafikleri

Sadece %1 Sn-TiO_2 partikülleri için tek tip bir çap dağılımı gözlenmiştir (Şekil 4.4-a). Sn^{2+} iyon katkısı arttıkça koloidal sistemin polidisperslik indeksi düşmüştür. Farklı mol oranlarında Sn^{2+} katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerinin 25°C'deki su ve 10 mM KCl ortamındaki zeta potansiyelleri değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Zeta potansiyeli bir yüzeyin sahip olduğu yükü göstermektedir. Yüzey yükünün pozitif veya negatif yüksekliği yüzeyde elektriksel olarak yüklenebilen/iyonlaşabilen grupların varlığını işaret eder ki bu zıt yüklü kimyasal bileşiklerin bu yüzeye bağlanabilirliğini sağlamaktadır. Tablo 4.1'den de görüleceği üzere, hidrotermal yöntemle sentezlenmiş Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 partikülleri negatif yüzey yüküne sahiptir ve bu sayede kaplama sistemindeki silan bileşikleriyle kimyasal bağ oluşturulabilirler.



Şekil 4. 6. %5 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait DLS grafikleri

Partikül ile ona temas eden sıvı arasında oluşan arayüzeyin potansiyelini ifade eden zeta potansiyeli kavramı termodinamiksel yaklaşımlar üzerinden değerlendirilmesi esastır. Bu temelde, zeta potansiyeli ölçümünde sıcaklık, basınç ve ortam iyonik şiddetinin sabit olduğu bir ölçüm koşulunun sağlanması gereklidir. Bu koşulların sağlanmaması durumunda partiküllerin sabit iyonik şiddet ortamı (10 mM KCl) ile sudaki

ölçümlerden elde edilen zeta potansiyelleri arasında dikkate değer farklılık gözlenmesine neden olur (Tablo 4.1).

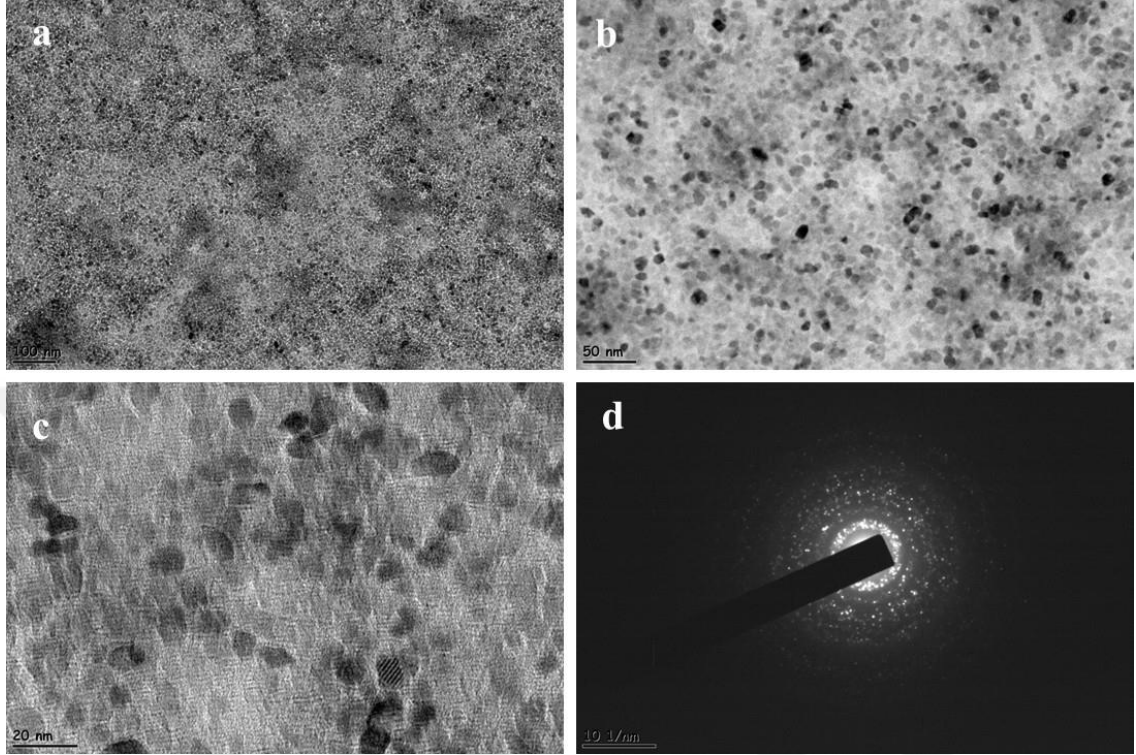
Tablo 4.1. Farklı mol oranlarında Sn^{2+} katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerinin su ve 10 mM KCl ortamındaki zeta potansiyelleri

Örnek adı	D_{50} (μm)	Zeta potansiyeli (mV)	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik mobilité ($\mu\text{m}^2\text{cm/Vs}$)
%1 Sn^{2+} - TiO_2 + H_2O	2.55 $\pm$ 2.28	-16.34 $\pm$ 3.72	0.04 $\pm$ 0.001	-0.93 $\pm$ 0.21
%3 Sn^{2+} - TiO_2 + H_2O	2.49 $\pm$ 1.31	-29.33 $\pm$ 3.53	0.08 $\pm$ 0.004	-1.67 $\pm$ 0.20
%5 Sn^{2+} - TiO_2 + H_2O	4.87 $\pm$ 1.11	-14.17 $\pm$ 1.13	0.06 $\pm$ 0.002	-0.81 $\pm$ 0.06
%1 Sn^{2+} - TiO_2 +KCl	1.27 $\pm$ 2.81	-39.96 $\pm$ 0.21	1.53 $\pm$ 0.03	-2.28 $\pm$ 0.01
%3 Sn^{2+} - TiO_2 + KCl	3.45 $\pm$ 1.54	-35.33 $\pm$ 0.58	1.53 $\pm$ 0.04	-2.02 $\pm$ 0.03
%5 Sn^{2+} - TiO_2 + KCl	3.43 $\pm$ 1.08	-25.91 $\pm$ 4.54	1.54 $\pm$ 0.04	-1.48 $\pm$ 0.26

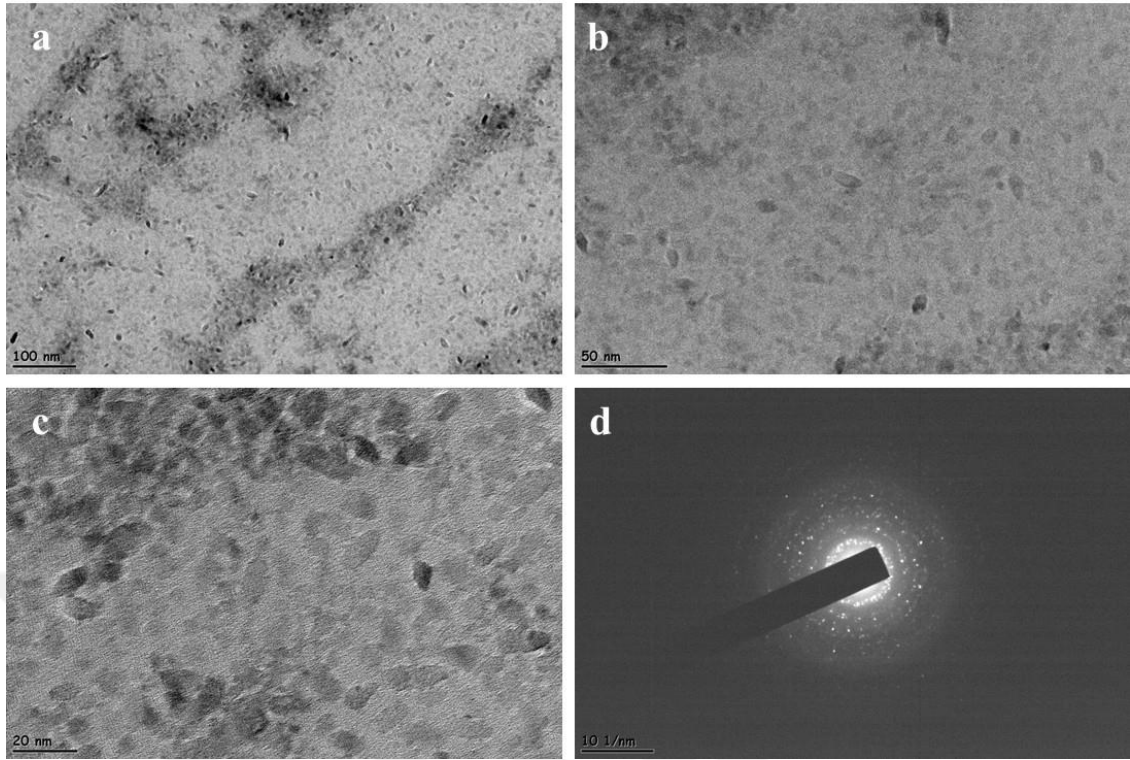
Sabit iyonik şiddet ortamında yapılan ölçümlerine göre zeta potansiyeli değeri Sn^{2+} iyon katkısı arttıkça azalmıştır. Bu durum, hem XRD ölçümlerinden belirlenen kristalite boyutu hem de hidrodinamik çap sonuçları ile uyumludur. Sn^{2+} iyon katkısı arttıkça partikül boyutu küçülmüş, hidrodinamik çap artmış ve aglomerasyon nedeniyle partikül yüzey yükleri azalmıştır. 10 mM KCl ortamında hazırlanan kütlece %10'luk kolloidal sistemlerdeki iletkenlik değerlerinin aynı olması Sn- TiO_2 türlerinden herhangi bir iyonlaşmanın olmadığını ve sabit iyonik şiddet ortamının kurulduğunu göstermektedir. Sabit iyonik şiddet ortamındaki sonuçlara dikkate alındığında; aglomerasyon nedeniyle yüksek hidrodinamik çaplara sahip %5 Sn^{2+} - TiO_2 partiküllerinin elektriksel alandaki hızları en düşüktür.

Hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı mol oranlarında Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerinin gerçek boyut ve şekillerinin belirlenmesi amacıyla geçirimli elektro mikroskopu görüntüleri alınmıştır. Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait TEM görüntüleri Şekil 4.7-4.9'da sunulmuştur. Cu kaplı ızgaralar üzerine kararlı Sn- TiO_2 nanopartikül dispersiyonlarının damlatılması ve kurutulması sonrasında analizler gerçekleştirilmiştir. Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartikülleri küresel şekle sahiptir. Partiküllerin kümeleşme sonucu üst üste gelmesi nedeniyle şekillerinde bozulmaların olduğu görülmektedir. Şekil 4.7-4.9-c'de verilen TEM görüntülerinden, partikül boyutunun 20 nm'nin altında ve tek tip boyut dağılımının olduğu söylenebilir. Sn^{2+} iyon katkısı arttıkça partikül boyutunun 10 nm'nin altına düştüğü görülmektedir. Bilindiği üzere 5 nm altındaki parçacık boyutları kuantum dot boyutları olarak ele alınır ve bu noktada optik başta olmak üzere diğer kimyasal özellikler başkalaşmaktadır.

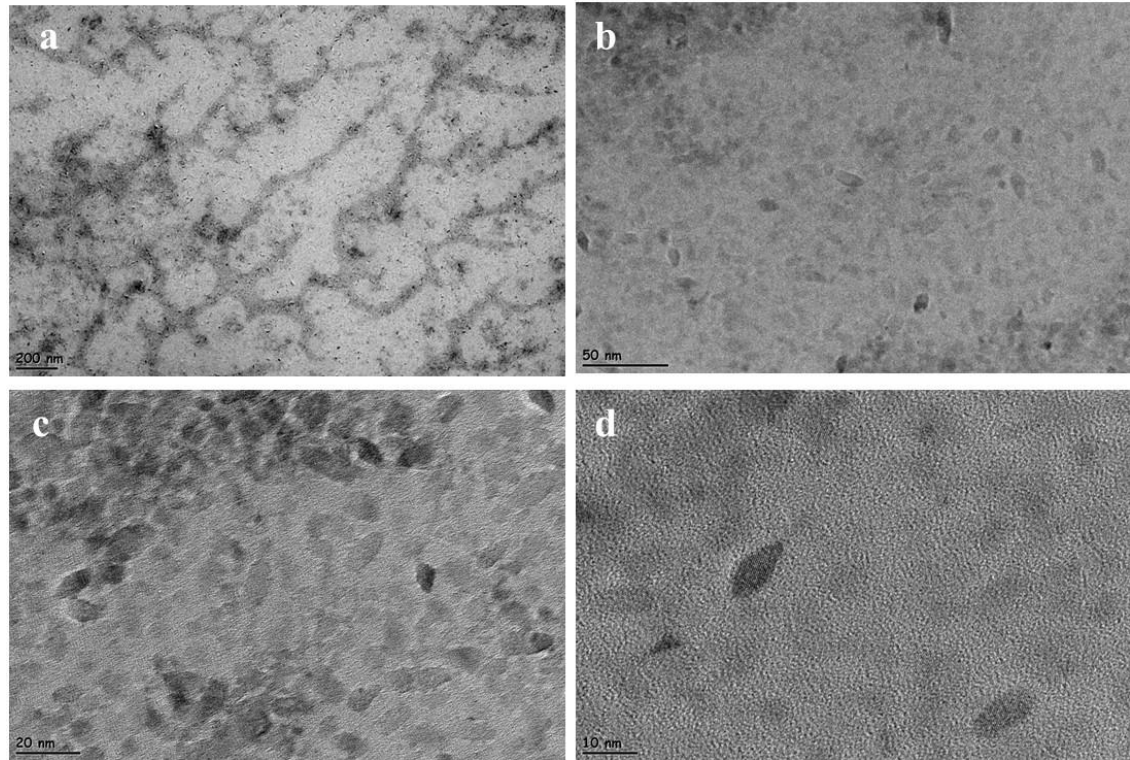
Sentezlenen %1 ve %3 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerinin TEM görüntülerinden elde edilen seçilmiş alan difraksiyon desenleri (SAED) de Şekil 4.7-d ve 4.8-d verilmiştir. (101) düzlemine ait desenler kristal yapının oluştuğunu, polikristalin bir yapının elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4. 7. %1 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerine ait farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüleri (a: 100 nm, b: 50 nm, c: 20 nm) ve SAED deseni (d)



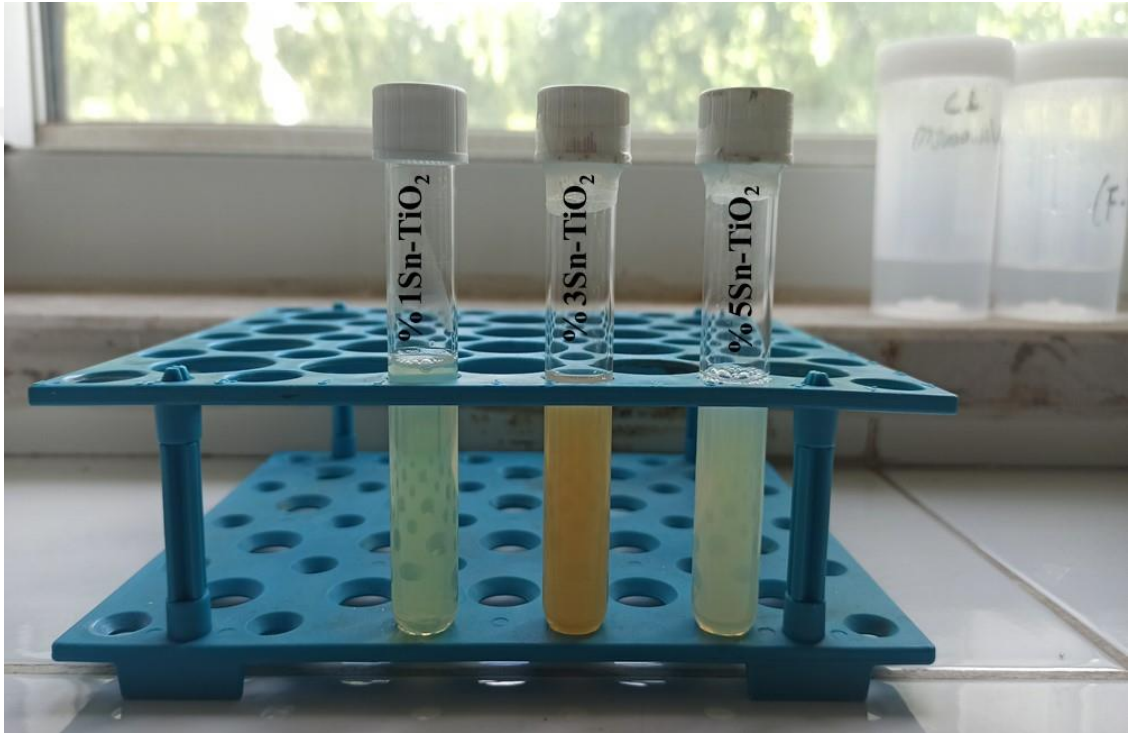
Şekil 4. 8. %3 Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartiküllerine ait farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri (a: 100 nm, b: 50 nm, c: 20 nm) ve SAED deseni (d)



Şekil 4. 9. %5 Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartiküllerine ait farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri (a: 100 nm, b: 50 nm, c: 20 nm ve d:10 nm)

4.2. Sn-TiO₂ İçeren Kaplama Çözeltilerinin Karakterizasyonu

Polimer kompozit yüzeylerine antifouling özellik kazandırılması amacıyla Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartiküllerini içeren silan bileşikleri esaslı kaplamalar kullanılmıştır. GLYMO ve TEOS bileşiklerinin etanoldeki karışımı üzerine farklı oranlarda Sn-TiO₂ nanopartikülleri içeren kolloidlerin ilavesiyle kaplama çözeltileri hazırlanmıştır. Şekil 4.10'da kaplama çözeltilerinde kullanılan kütlece farklı mol oranlarında Sn²⁺ iyonları içeren Sn-TiO₂ nanopartiküllerinin kütlece %10'luk sulu kolloidlerinin fotoğrafları görülmektedir. Sn²⁺ iyon katkısı arttıkça kristalite boyutlarının küçülmüş olması (Şekil 4.2) partikül aglomerasyonlarının artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, şekil 4.10'da da görüldüğü üzere, aglomera olmuş partiküllerden (%3 ve %5 Sn-TiO₂) hazırlanan kolloidlerin şeffaflığı %1 Sn-TiO₂ kıyasla azalmıştır.

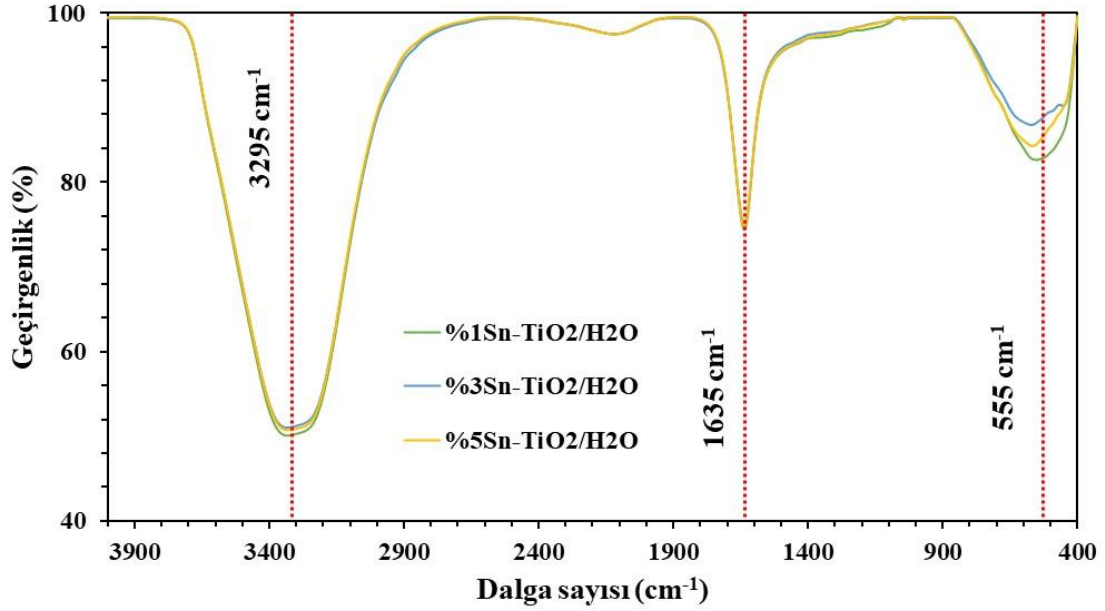


Şekil 4. 10. Molce %1, %3 ve %5 Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartiküllerinin kütlece %10'luk sulu kolloidleri

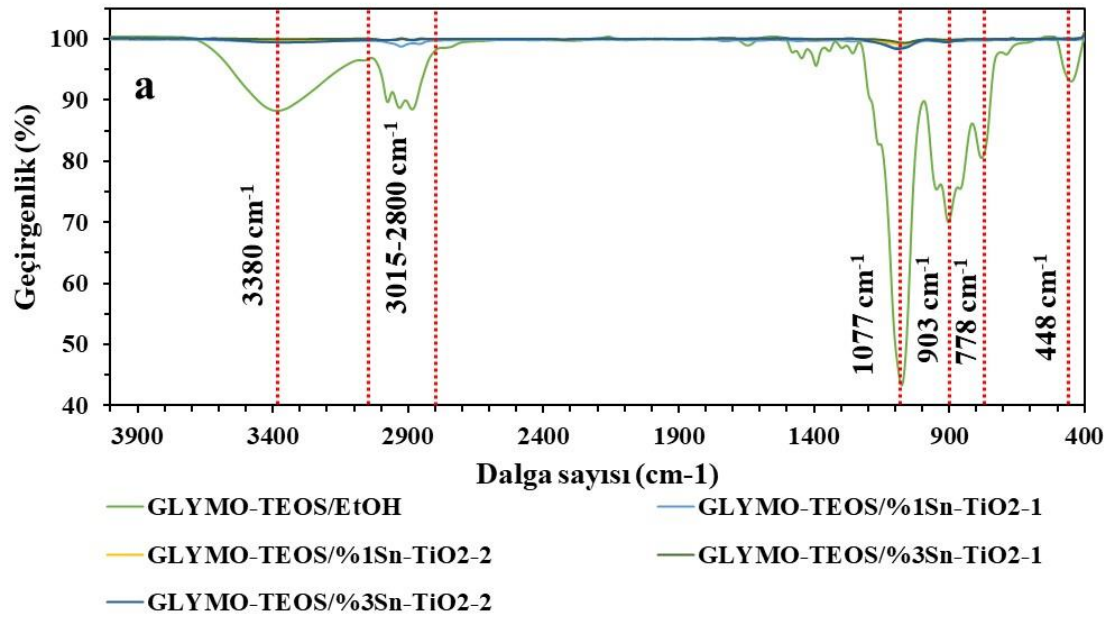
Farklı oranlarda (molce %1, %3 ve %5) Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartiküllerinin saf su içerisinde hazırlanmış kolloidlerine ait FTIR spektrumu Şekil 4.11'de verilmiştir. 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki spektrumda üç temel pik gözlenmektedir. Tepe noktası 3295 cm⁻¹'de gözlenen geniş bant suya ait O-H gerilme, 1635 cm⁻¹'de gözlenen O-H bükülme moduna karşılık gelmektedir. 555 cm⁻¹ tepe noktasına sahip pik ise Ti-O-Ti gerilme moduna atfedilmektedir.

GLYMO-TEOS silan bileşiklerinin etanolde hazırlanan karışımlarına ait Şekil 4.12-a'daki FTIR spektrumlarında görülen 3380 cm⁻¹ tepe noktasına sahip geniş bant silanol Si-OH gerilmelerine, 3105-2800 cm⁻¹ aralığındaki pikler ise alifatik -CH₂- ve -CH₃ gruplarının C-H ve -CH₂- gerilmesine karşılık gelir. Bu grupların C-H bükülme titreşimleri 1480-1400 cm⁻¹ spektral bölgelerinde gözlenir. ~1200 ile 980 cm⁻¹ arasındaki

1077 cm^{-1} tepe noktalı geniş ve şiddetli bant Si-O-Si gerilme titreşimlerine, ~680 ve 778 cm^{-1} 'deki çok zayıf bantlar sırasıyla simetrik ve asimetrik Si-O gerilme titreşimlerine atanır. 903 cm^{-1} 'de görülen bant ise köprüleme yapmayan Si-OH gerilmesine karşılık gelir.

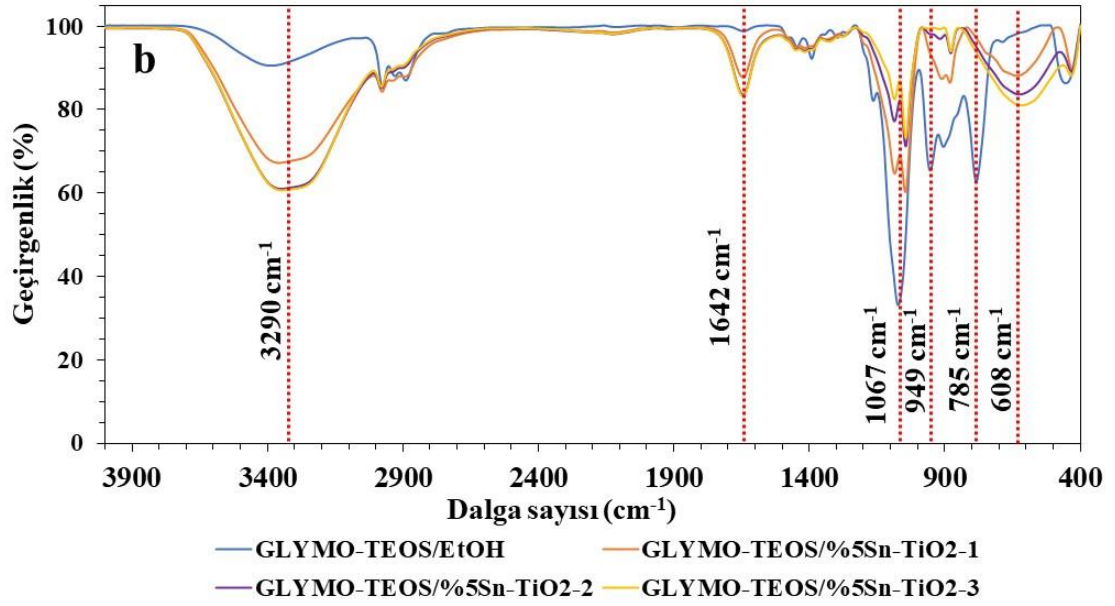


Şekil 4. 11. Molce %1, %3 ve %5 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerinin kütlece %10'luk sulu kolloidlerinin FTIR spektrumu



GLYMO-TEOS karışımına Sn-TiO_2 nanopartiküllerinin ilavesinden sonra tüm pik şiddetlerinde (Şekil 4.12-a) önemli derecede azalmalar olmuştur. Özellikle silanol

grupları üzerinden bağlanma olacağı için bu pik şiddetlerindeki azalma kimyasal bağlanmanın oluştuğunun kanıtıdır.

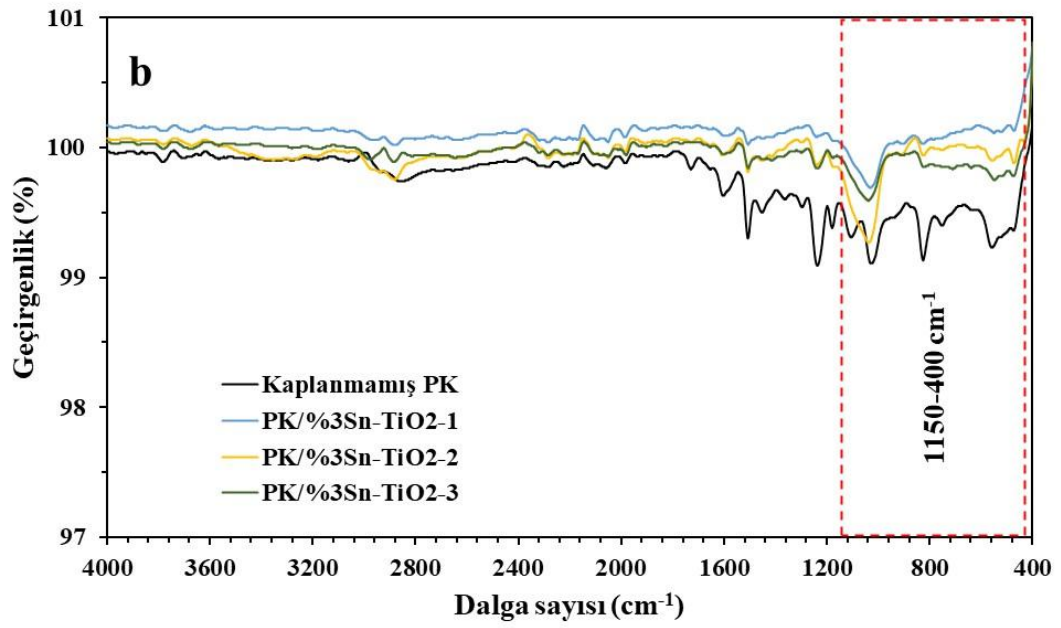
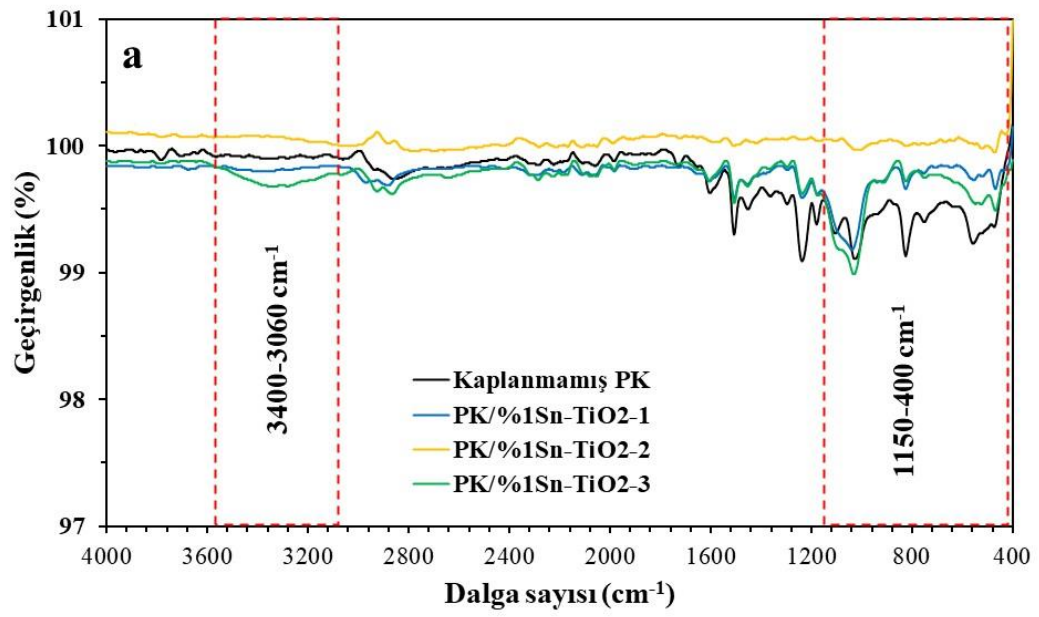


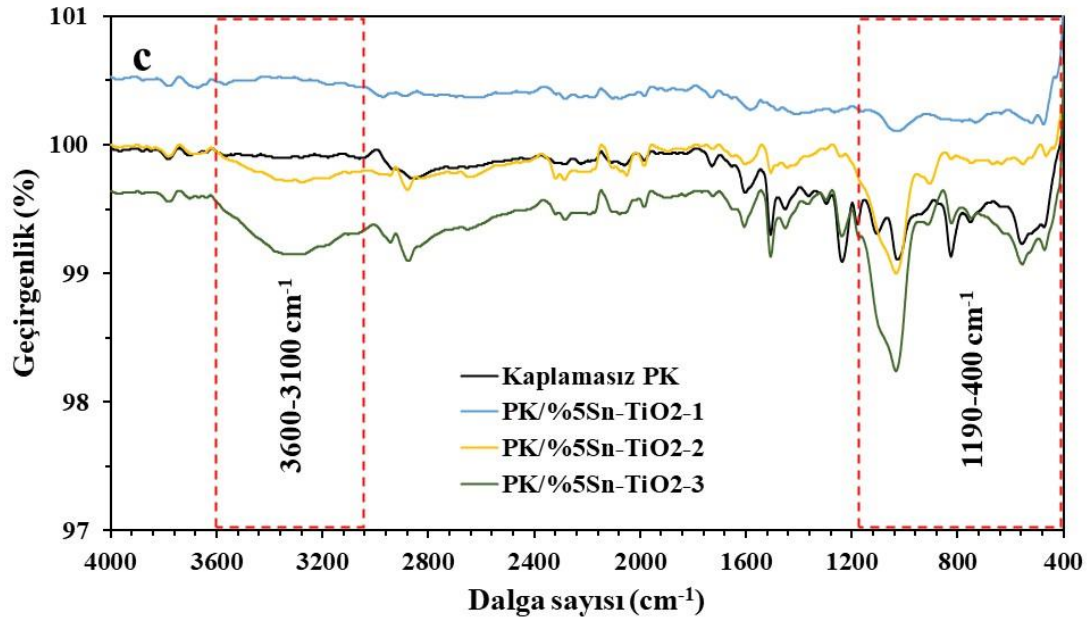
Şekil 4. 12. GLYMO-TEOS karışımı ile GLYMO-TEOS-Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartiküllerini (a: molce %1 ve %3, b: molce %5) içeren kaplama çözeltilerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.12-b'deki spektrumdan ise GLYMO-TEOS ile Sn-TiO₂ arasındaki bağlanmadan kaynaklanan yeni pikler görülmektedir. Bağlanmadan sonra 1642 cm⁻¹'de Ti-OH'daki O-H bükülme moduna ait titreşimler gözlenmiştir. 785 cm⁻¹'deki Si-O gerilmesine karşılık gelen pikin kaybolması ve 608 cm⁻¹'de Ti-O-Ti bağlarına ait titreşim pikinin ortaya çıkması kimyasal bağlanmanın bir diğer kanıtıdır.

4.3. Kaplanmış Polimer Kompozit Yüzeylerinin Karakterizasyonu

Vakum infüzyon yöntemi ile üretilen tabakalı polimer kompozit yüzeyinde Sn-TiO₂ içeren kaplamaların varlığı FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Çıplak ve kaplanmış polimer kompozit yüzeylerinden alınan FTIR spektrumları Şekil 4.12'de verilmiştir. Molce %1, %3 ve %5 Sn²⁺ iyonları içeren TiO₂ nanopartiküllerinin kütlece %15 (1), %26 (2) ve %35 (3) oranında yer aldığı 9 adet yüzey kaplaması gerçekleştirilmiştir. Her bir kaplamanın FTIR spektrumları, yüzeyi kaplanmamış polimer kompozit yüzeyleri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.13 (a-c)'de sunulmuştur. Her üç spektrumda da 2 adet bölgede görülen sinyal değişimleri polimer kompozit yüzeylerinde silan temelli kaplamaların varlığını işaret etmektedir. Silanol (Si-OH) gruplarına ait olan O-H gerilimlerin gözlemlendiği 3000-3600 cm⁻¹ aralığındaki sinyaller ile 1200-400 cm⁻¹ aralığında görülen Si-O-Si ve Si-O-Ti bağlarına ait sinyallerdeki değişimler polimer kompozit yüzeylerinde bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir.





Şekil 4. 13. Yüzeyleri farklı kütle oranlarında Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartikülleri (a: molce %1Sn- TiO_2 , b: %3Sn- TiO_2 , c: %5Sn- TiO_2) içeren polimer kompozitlerin FTIR spektrumu.

4.4. Kaplanmış Polimer Kompozit Yüzeylerinin Pürüzlülük Değerleri

Yüzey pürüzlülüğü bir malzemenin yüzeyinde bulunan ince düzensizlikleri veya sapmaları ifade etmektedir. Malzemenin üretim süreçlerinden kaynaklanan bu mikro-yapısal özellik, sürtünme, aşınma, yapışma ve korozyon direnci gibi özellikleri etkilemesinden dolayı malzemenin performansında kritik bir parametredir (Ruzova 2025). Yüzey pürüzlülüğünü anlamak ve kontrol etmek, otomotiv, havacılık, elektronik ve biyomedikal sektörleri dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde ve bu alanlara yönelik malzeme araştırma-geliştirme çalışmalarının oldukça önemlidir.

Çalışma kapsamında üretilen karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeylerinin mikro-yapısının anlaşılması ve geliştirilen kaplamaların bu yüzeylerle uyumunu değerlendirmek amacıyla yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yapılmıştır. Elmas uçlu bir kalemin ilgili yüzeyde hareket esasına dayanan, topografik bir profil oluşturmak için dikey yer değiştirmelerini kaydedildiği kalem profilometresi kullanılmıştır. Kaplanmamış ve yüzeyi farklı mol/kütle oranında Sn- TiO_2 nanopartiküllerini içeren polimer kompozitlere ait ortalama yüzey pürüzlülüğü sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. Gerçek deniz araçlarını temsil etmesi amacıyla ticari olarak tercih edilen reçine, kürleyici ajan ve karbon fiber kumaştan üretilen karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeylerine parlatma gibi herhangi bir son işlem uygulanmamıştır. Kompozit yüzeylerinin pürüzlü ve yükseklik farkına sahip olması ise yüzey özellikleri ölçümlerinde bazı tutarsız sonuçlar gözlenmesine neden olmuştur.

Kaplanmamış polimer kompozit yüzeyinin pürüzlülüğüne kıyasla en düşük değer kütlece en düşük katı oranına sahip, Sn^{2+} iyon katkısının en düşük olduğu yani nanopartikül boyutunun diğerlerine kıyasla en yüksek olup aglomerasyonun görece en düşük olduğu partikülleri içeren %1-Sn-TiO₂-1 numaralı kaplamalarda görülmüştür. En yüksek değer ise tam tersi en yüksek katı oranında ve en düşük boyuta sahip Sn-TiO₂ partiküllerini içeren %5-Sn-TiO₂-3 numaralı kaplamalarda gözlenmiştir. Kaplama bileşiminde kullanılan partikül boyutuna bağlı olarak gelişen aglomerasyona bağlı olarak tüm sistemlerin aynı kütle oranları arasında paralel bir artış söz konusudur. Kendi içinde daha tutarlı sonuçlar ise %3-Sn-TiO₂ kaplama sistemlerinde gözlenmiştir.

Tablo 4.2. Kaplanmış ve kaplanmamış polimer kompozit yüzeylerinin ortalama yüzey pürüzlülüğü (PK/%x Sn-TiO₂-y, PK: polimer kompozit, x: Katkılanan Sn^{2+} iyonu mol oranı, y: kaplama sistemi içindeki Sn-TiO₂ yüzde miktarı (%15(1), %26 (2) ve %35 (3))

Örnek adı	Ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a , μm)
Kaplanmamış PK	9.23±0.69
PK/%1 Sn-TiO ₂ -1	5.71±0.46
PK/%1 Sn-TiO ₂ -2	10.28±0.46
PK/%1 Sn-TiO ₂ -3	9.60±1.11
PK/%3 Sn-TiO ₂ -1	8.41±0.12
PK/%3 Sn-TiO ₂ -2	10.35±1.08
PK/%3 Sn-TiO ₂ -3	10.74±0.77
PK/%5 Sn-TiO ₂ -1	10.85±0.20
PK/%5 Sn-TiO ₂ -2	7.85±0.40
PK/%5 Sn-TiO ₂ -3	11.86±0.04

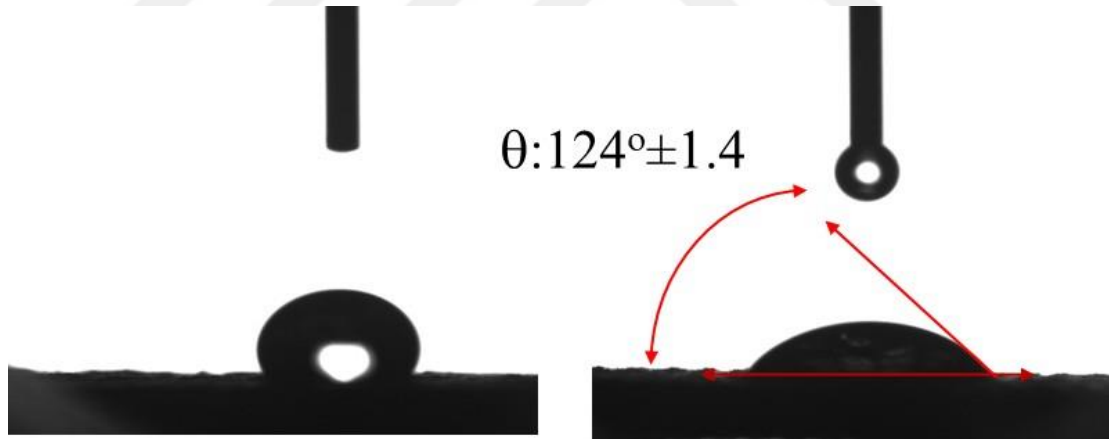
4.5. Kaplanmış Polimer Kompozit Yüzeylerinin Temas Açıları

Bir sıvı damlasının katı bir yüzeyle temas ettiği noktadaki, sıvı (damlatılan sıvı), katı (yüzey) ve gaz (hava) fazlarının kesişim çizgisinde, sıvı ile yüzey arasındaki açı “temas açısı (θ)” olarak tanımlanmaktadır. Bu açı, yüzeyin damlatılan sıvı ile ıslanabilirliğini gösteren temel bir parametredir. Eğer su ile bir ölçüm alınıyorsa, temas açısı yüzeyin suya karşı (su seven hidrofilik, sevmeyen hidrofobik) ile davranışlarını karakterize eder. Ölçüm sırasında yağ kullanılıyorsa ise temas açısı değeri yüzeyin yağ seven (oleofilik) veya sevmeyen (oleofobik) özelliği hakkında bilgi verir. Temas açısı 0-

90° arasında ise damlatılan sıvıya karşı yüzey “fıllık”, 90-180° arasında ise “fobik” karakterine sahiptir.

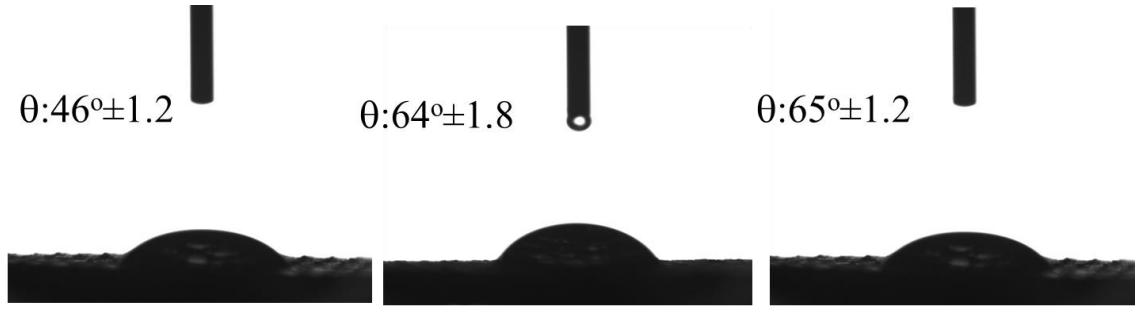
Yüzeyin enerjisi, pürüzlülüğü, kimyasal bileşimi ve kullanılan sıvının yüzey gerilimi temas açısını etkileyen parametrelerdir. Aynı sıvı ile yapılan ölçümler için sadece yüzeyin enerjisi, pürüzlülüğü ve kimyasal bileşimi temas açısını etkiler. Düşük yüzey enerjisi ve pürüzlülük yüksek temas açısına neden olur. Yüzeyin kimyasal bileşimi ise temas açısının moleküler düzeyde tasarlanmasına olanak sağlamaktadır. Temas açısı kendi kendini temizleyen yüzeyler, biyomalzemeler, enerji ve çevre teknolojileri gibi birçok bilimsel araştırma ve endüstriyel uygulamada kritik bir öneme sahiptir.

Deniz araçlarının yapımında kullanılan polimer kompozit yüzeylerine uygulanabilir antifouling özellikte kaplama sistemlerinin geliştirilmesini amaçlanan tez çalışmasında, kaplanmamış ve kaplanmış polimer kompozit yüzeylerinin suya karşı davranışları temas açısı ölçümleri üzerinden değerlendirilmiştir. Temas açısı ölçümüyle hem polimer kompozit yüzeylerindeki kaplama varlığı kanıtlanmış hem de antifouling davranışları arasında ilişki anlaşılmaya çalışılmıştır. Şekil 4.13-4.16’da kaplanmamış ve kaplanmış yüzeylerde temas açısı ölçümü sırasında otomatik olarak alınan görüntüler sunulmuştur. Birden fazla örnek için birden fazla noktada ölçüm alınmıştır. Tez çalışması kapsamında deniz araçlarının yapımında kullanılan gerçek/ticari reçine ve karbon fiber kullanılmıştır. Bu alan için kullanılan reçineler hidrofobik özellik sergilemektedir. Bu nedenle, Şekil 4.13’den de görüldüğü üzere, yüzeyi kaplanmamış karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeyinin temas açısı 124°’dir.



Şekil 4. 14. Kaplanmamış karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeyinde temas açısı ölçüm görüntüleri

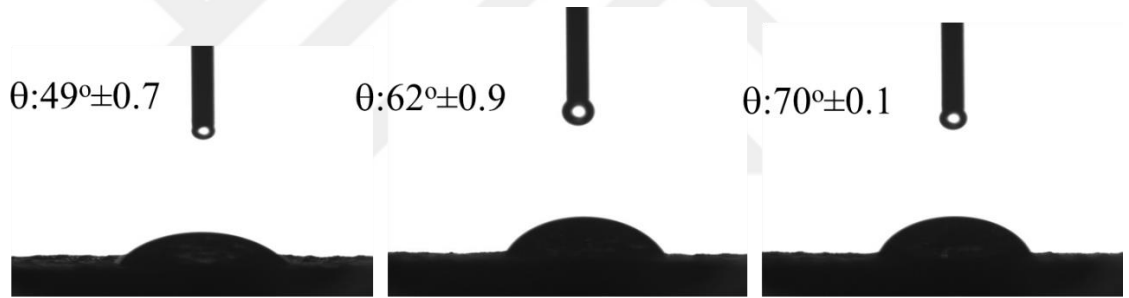
Kütlece %15(1), %26 (2) ve %35 (3) oranlarında ve farklı mol oranlarında Sn^{+2} iyonları içeren TiO_2 nanopartiküllerini içeren kaplama sistemleriyle hazırlanan kaplamalara ait temas açısı ölçümleri Şekil 4.14-4.16’da görülmektedir. En küçük Sn-TiO_2 oranı için bile kaplanmamış polimer kompozit yüzeyi için ölçülen temas açısı (124°) agresif şekilde 46°’ye düşmüştür. Bu sonuç polimer kompozit yüzeyindeki kaplamanın varlığını kanıtlamaktadır.



1-1: PK/%1Sn-TiO₂-1, 1-2: PK/%1Sn-TiO₂-2, 1-3: PK/%1Sn-TiO₂-3

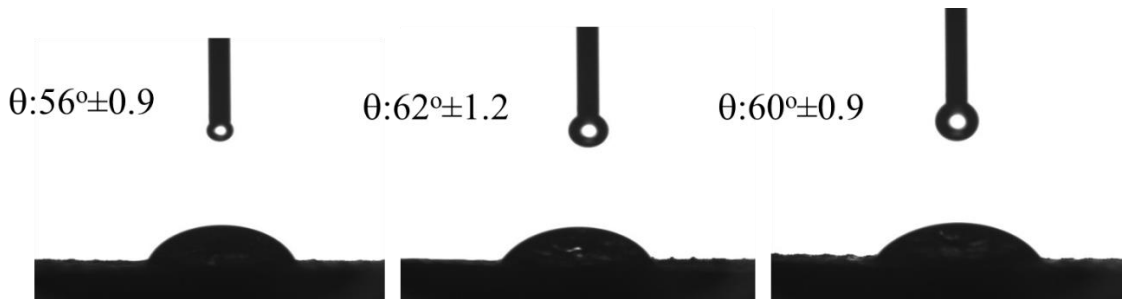
Şekil 4. 15. Molce %1 Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartiküllerini içeren silan kaplama karışımı ile kaplanmış karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeyi temas açısı ölçüm görüntüleri

Aynı Sn-TiO₂ nanopartikülünün farklı kütle oranlarında kullanıldığı kaplamalarda ise (PK/Sn-TiO₂-1-1, 1-2 ve 1-3) temas açısının arttığı görülmektedir. Kaplama sistemi içinde katı fazı oluşturan TiO₂ nanopartikül miktarının artması yüzey pürüzlüğünün artmasına neden olmuş ve bu nedenle temas açısı artmıştır.



3-1: PK/%3Sn-TiO₂-1, 3-2: PK/%3Sn-TiO₂-2, 3-3: PK/%3Sn-TiO₂-3

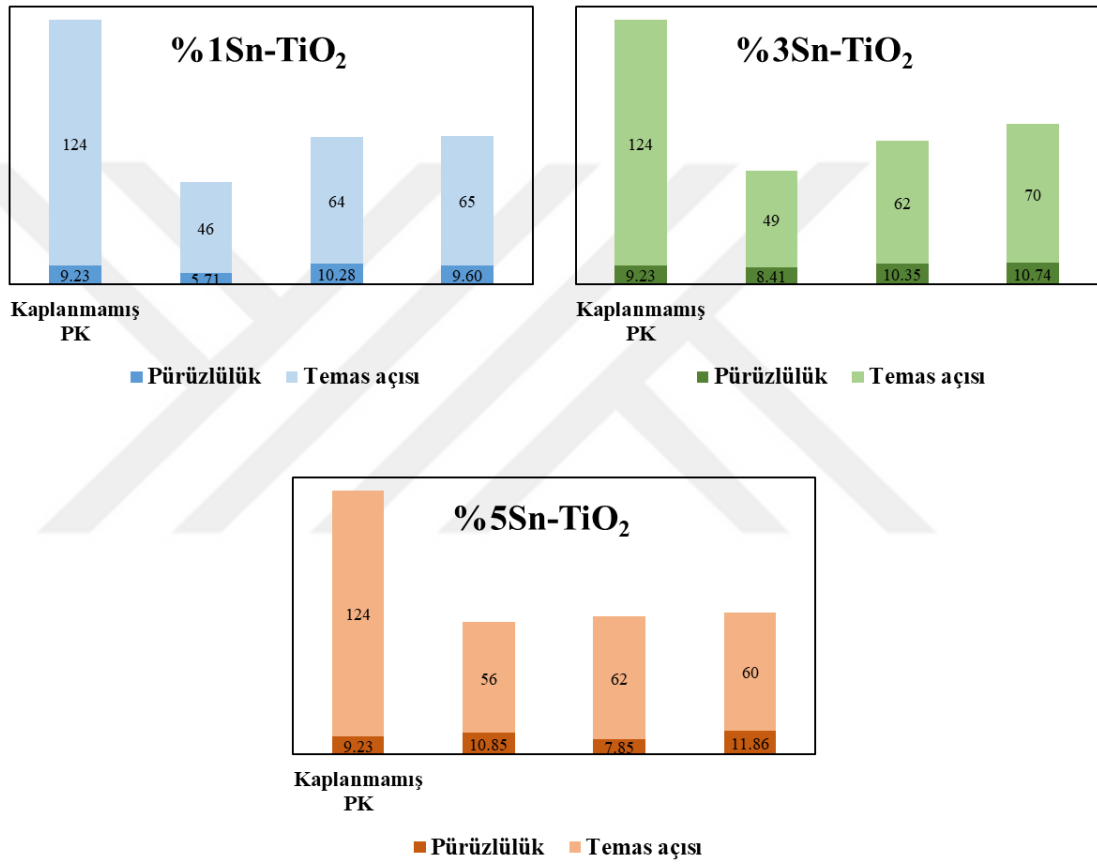
Şekil 4. 16. Molce %3 Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartiküllerini içeren silan kaplama karışımı ile kaplanmış karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeyi temas açısı ölçüm görüntüleri



5-1: PK/%5Sn-TiO₂-1, 5-2: PK/%5Sn-TiO₂-2, 5-3: PK/%5Sn-TiO₂-3

Şekil 4. 17. Molce %5 Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerini içeren silan kaplama karışımı ile kaplanmış karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeyi temas açısı ölçüm görüntüleri

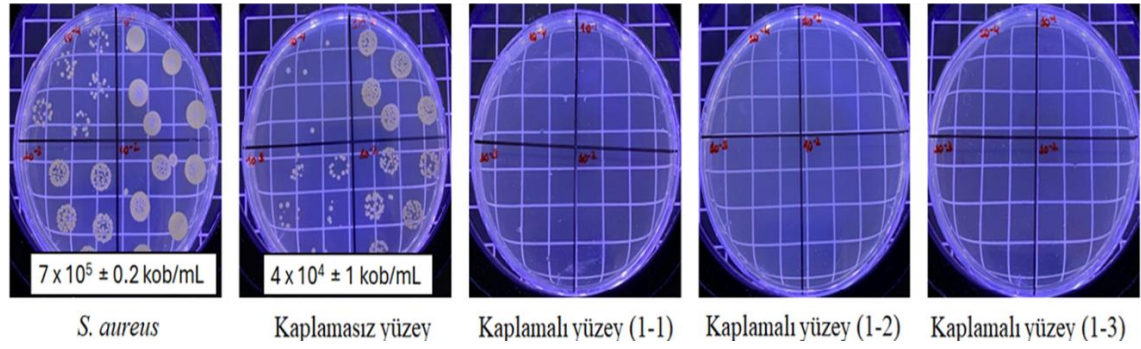
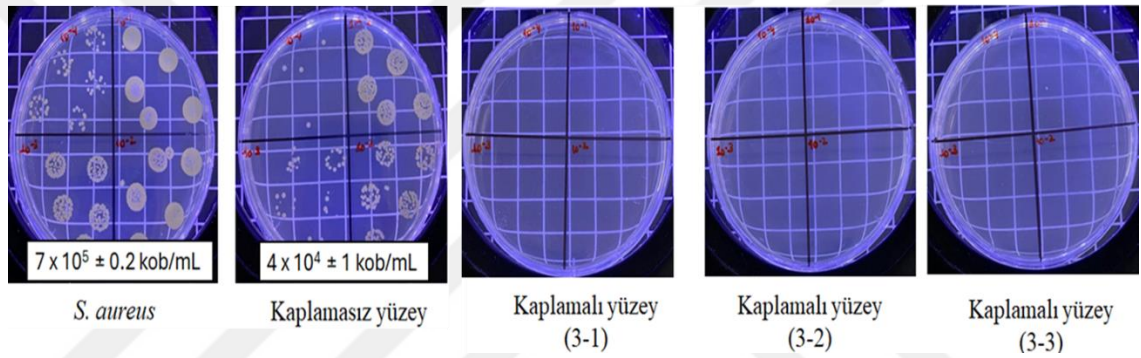
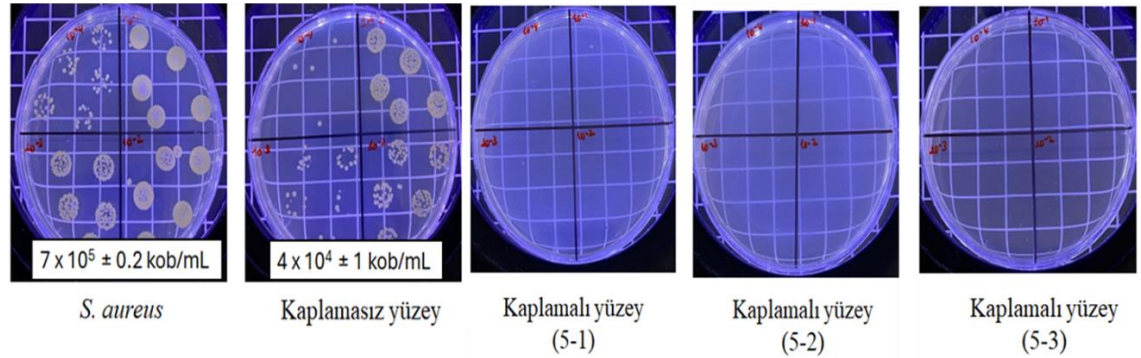
Sn^{2+} iyon katkısının artmasıyla birlikte partikül boyutunun küçülmesi ve buna bağlı gelişen aglomerasyon ise bu partiküllerin kullanıldığı kaplama yüzeylerinde temas açılarının artmasına (46° , 49° ve 56°) neden olmuştur. Yüzey pürüzlülüğünün neden olduğu bu durumda bile standart sapmaların görece düşüklüğü kaplama homojenliğini işaret etmektedir. Kaplanmış ve kaplanmamış polimer kompozit yüzey pürüzlülüğü ile temas açıları arasındaki değişimler Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4. 18. Kaplanmamış ve kaplanmış polimer kompozit yüzeylerinin pürüzlülük-temas açısı ilişkisi

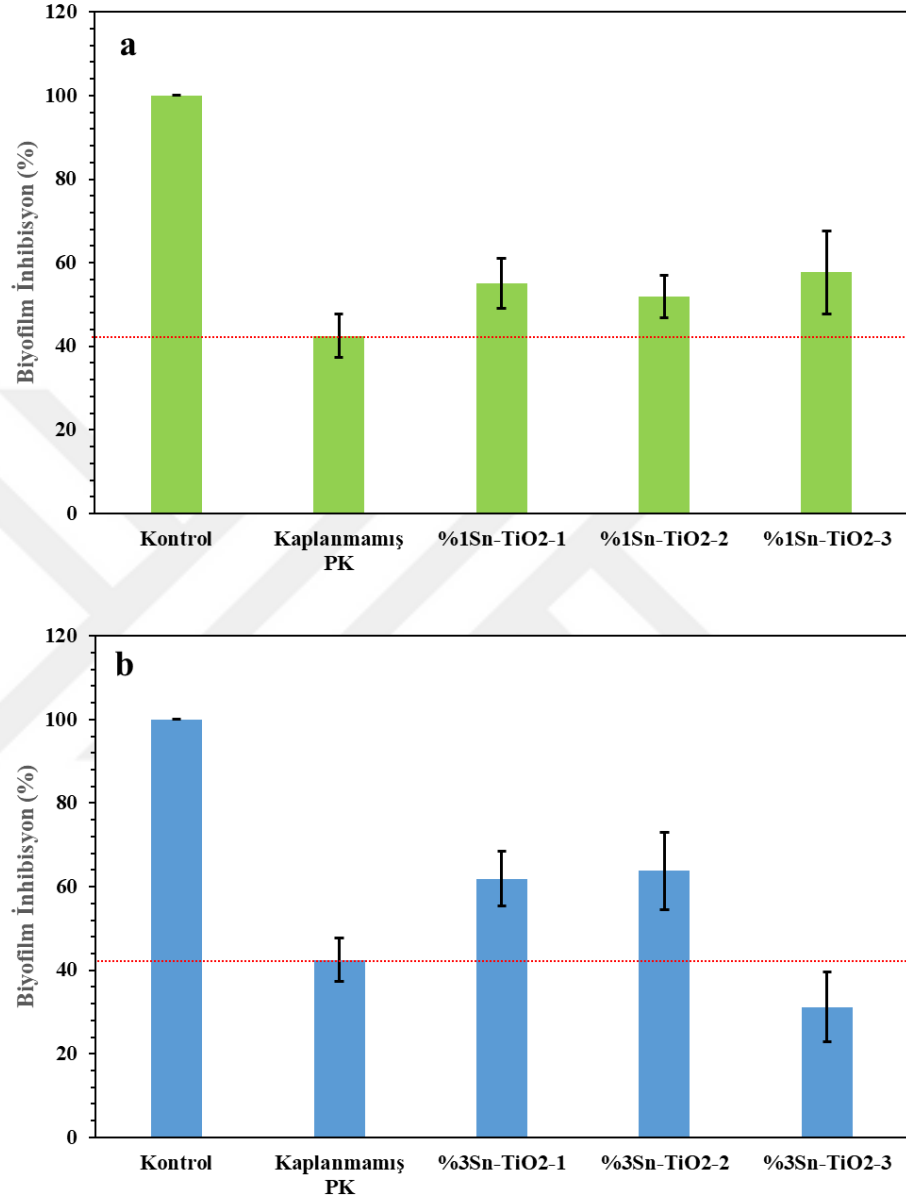
4.5. Kaplanmış Polimer Kompozit Yüzeylerinin Antibakteriyel ve Antifouling Davranışı

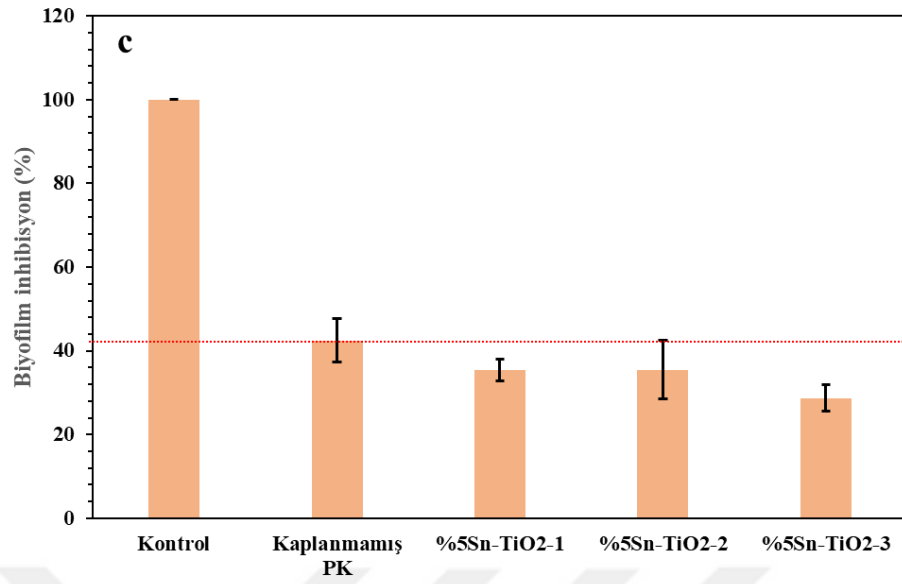
Kaplanmamış ve Sn^{2+} iyonları katkılanmış TiO_2 nanopartikülleri içeren silan sistemi ile kaplanmış yüzeylerin antibakteriyel özelliği *S. aureus* bakterisine karşı davranışları üzerinden değerlendirilmiştir. Şekil 4.18’de antibakteriyel analizlerin canlı koloni sayıları ve sayım petri görüntüleri verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, bakteri sayısı kontrol örneğinde $7 \times 10^5 \pm 0.2$ kob/mL iken kaplamasız yüzeyde bakteri sayısı 1 log azalmış ve $4 \times 10^5 \pm 1$ kob/mL olarak ölçülmüştür. Diğer tüm yüzeylerde bakteri gelişimi gözlenmemiş olup bu yüzeyler %100 antibakteriyel etki göstermiştir.

1-1: PK/%1Sn-TiO₂-1, 1-2: PK/%1Sn-TiO₂-2, 1-3: PK/%1Sn-TiO₂-3**3-1: PK/%3Sn-TiO₂-1, 3-2: PK/%3Sn-TiO₂-2, 3-3: PK/%3Sn-TiO₂-3****5-1: PK/%5Sn-TiO₂-1, 5-2: PK/%5Sn-TiO₂-2, 5-3: PK/%5Sn-TiO₂-3****Şekil 4. 19.** Kaplanmamış ve kaplanmış polimer kompozit yüzeylerinin antibakteriyel analizlerin canlı koloni sayıları ve sayım petri görüntüleri

Kaplanmamış ve Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartikülleri içeren silan sistemi ile kaplanmış yüzeylerin antifouling analizleri sonucunda hesaplanan % biyofilm inhibisyon oranları Şekil 4.19'da verilmiştir. Kaplanmamış polimer kompozit yüzeyinin biyofilm inhibisyon değeri %42.5 ± 5.25 iken, yüzeyi üç farklı kütle oranındaki molce %1 oranında Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartikülleri içeren %1 Sn-TiO₂/GLYMO-TEOS bileşiği ile kaplanmış olan %1Sn-TiO₂-1, %1Sn-TiO₂-2 ve %1Sn-TiO₂-3 kaplı polimer kompozit yüzeyleri için sırasıyla 55.1 ± 6.00; 51.9 ± 5.00; 57.7 ±

9.87'dir. Şekil 4.18-a'da görüldüğü üzere, kaplanmış yüzeylerin kaplamasız olana kıyasla antibiyofilm etkisi artmıştır. Bu kaplama grubunun üç farklı kütle oranı içinde, hata sınırları da dikkate alındığında, benzer biyofilm inhibisyon oranları elde edilmesi kaplama homojenliğinin önemini ortaya çıkarmaktadır.



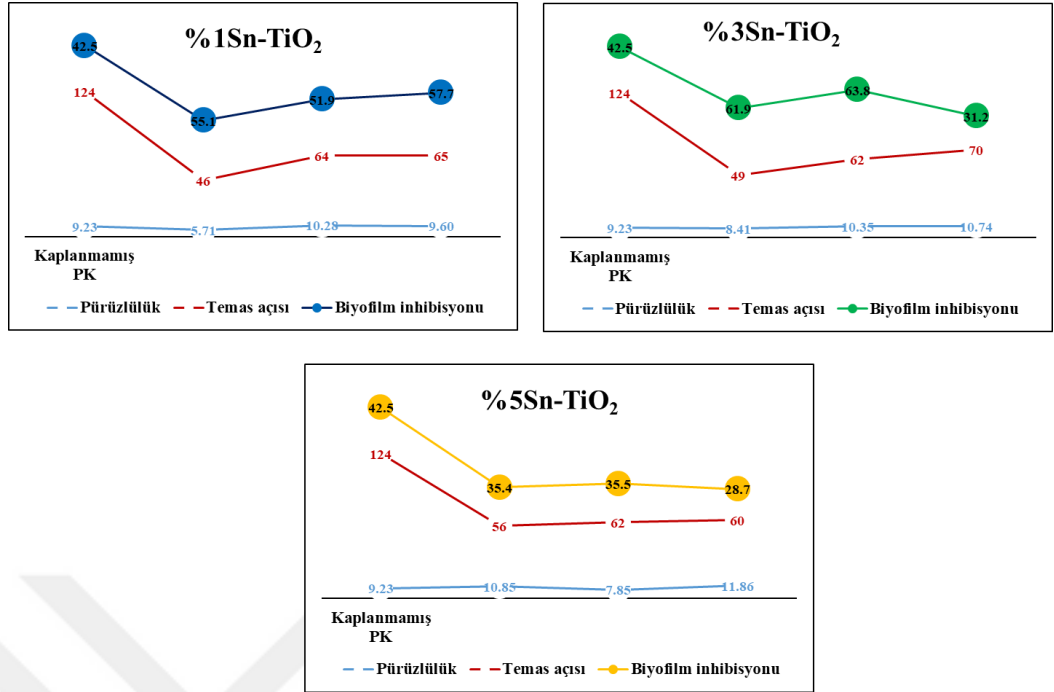


Şekil 4. 20. Kaplanmamış ve kaplanmış polimer kompozit yüzeylerinin antifouling (biyofilm) özellikleri

Bir diğer grup olan, üç farklı kütle oranındaki molce %3 Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartikülleri içeren %3Sn-TiO₂/GLYMO-TEOS bileşiği ile kaplanmış %3Sn-TiO₂-1, %3Sn-TiO₂-2 ve %3Sn-TiO₂-3 içeren polimer kompozit yüzeyleri için biyofilm inhibisyon değerleri %61.9 ± 6.50; 63.8 ± 9.30; 31.2 ± 8.37'dir. Şekil 4.18-b'de de görüldüğü üzere, %3Sn-TiO₂-1, %3Sn-TiO₂-2 şeklinde kodlanmış polimer kompozit yüzeyleri kaplamasız yüzeye göre antibiyofilm aktivitesi göstermektedir. %3Sn-TiO₂-3 olarak kodlanmış yani nanopartikül katı oranının %35 olduğu polimer kompozit yüzeyinin antibiyofilm etkisi kaplamasız yüzeye göre daha düşük bir inhibisyon etkisine sahiptir.

Kütlece %15, %26 ve %35 oranında molce %5 oranında Sn²⁺ iyonları katkılanmış TiO₂ nanopartikülleri içeren sırasıyla %5Sn-TiO₂-1, %5Sn-TiO₂-2 ve %5Sn-TiO₂-3 kaplı polimer kompozit yüzeylerinin biyofilm inhibisyon etkisi sırasıyla %35.4 ± 2.66; 35.5 ± 7.04; 28.7 ± 3.18'dir. Nanopartikül boyutlarının daha küçük ancak aglomerasyonun yüksek olduğu bu kaplama sistemlerinin kullanıldığı %5Sn-TiO₂ kaplamalarının biyofilm inhibisyonu kaplanmamış yüzeye kıyasla daha düşük bulunmuştur.

Tüm kaplamalar içinde en yüksek antifouling aktiviteye sahip olanlar %3Sn-TiO₂-1, %3Sn-TiO₂-2 kodlu kaplamalardır. Kaplama içeriğine bağlı olarak değişen temas açıları ile biyofilm inhibisyonu arasındaki ilişkiyi ve pürüzlülük-temas açısı-biyofilm inhibisyonu arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler sırasıyla Şekil 4.21'de sunulmuştur. %1Sn-TiO₂ nanopartiküllerini içeren kaplamalar için temas açısı ile biyofilm inhibisyonu arasında lineer bir ilişki görülürken diğerleri için bu durum söz konusu değildir. Kaplama sistemlerinin tamamı için pürüzlülük ve biyofilm inhibisyonu arasında bir ilişki görülmemiştir. %3Sn-TiO₂ ve %5Sn-TiO₂ nanopartikülleri içeren yüzeylerde kaplama kalitesinin öne çıktığı düşünülmektedir.



Şekil 4. 21. Farklı kütle ve mol oranlarına sahip Sn-TiO₂ nanopartikülleri içeren kaplanmış polimer kompozit yüzeylerinin temas açısı-biyofilm inhibisyon ilişkisi.

5. SONUÇLAR

Çalışma kapsamında hidrotermal yöntemle molce üç farklı oranda (%1, %3 ve %5) Sn katkılanmış anataz kristal yapılı TiO_2 nanopartikülleri sentezlenmiştir. Nanopartiküllerin kristal boyutu, şekli ve boyutları, hidrodinamik çapları ile zeta potansiyelleri belirlenmiştir. Sn- TiO_2 nanopartiküllerinin uzun süre kararlı kütlece %10'luk sulu kolloidleri ile GLYMO-TEOS esaslı silan karışımı ile kaplama çözeltileri hazırlanmıştır. VARTM yöntemiyle üretilen tek tabakalı karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeyleri farklı Sn^{2+} iyonları katkılanmış üç farklı kütle oranında Sn- TiO_2 nanopartikülleri içeren 9 farklı türde silan kaplama bileşikleri ile kaplanmıştır. Nanopartiküller ile silan bileşiklerinin etkileşimi ve polimer kompozit yüzeylerine uygulanan kaplamaların yüzey-kaplama etkileşimleri FTIR ile incelenmiştir. Yüzeyleri farklı kütle oranlarında Sn^{2+} katkılanmış TiO_2 nanopartikül içeriğine sahip olacak şekilde kaplanmış polimer kompozit yüzeylerinin pürüzlülüğü ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tüm kaplamaların %100 antibakteriyel etki gösterdiği belirlenmiştir. Yüzeyleri kaplanmış polimer kompozitlerden özellikle kütlece %15 ve %26 oranlarında %3 Sn^{2+} katkılanmış TiO_2 nanopartiküllerini içerenlerinin kaplanmamış yüzeylere kıyasla yaklaşık %50 oranında biyofilm oluşumu engellediği tespit edilmiştir.

Tamamen gerçek bir deniz aracı alt yüzeyinin taklit edilmesi amacıyla yüzeyine herhangi bir temizleme ve/veya ilave işlem yapılmamış karbon fiber takviyeli polimer kompozit yüzeyine nispeten kaba bir şekilde uygulanan bu kaplamaların deniz ekosistemine ciddi zararları olan tinbütil isimli zehirli boyalara alternatif olabileceği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar kaplama tekniğinin ve polimer kompozit yüzey ön işlemlerinin etkisinin incelenmesi gerektirdiğini göstermektedir. Literatüre göre Sn- TiO_2 nanopartiküllerinin ve bunları içeren sol-jel kaplamalarının fotokatalitik özellik sergilemektedir. Tez çalışmasında kaplamaların fotokatalitik davranışları incelenmemiş olmasına karşın ileri dönemler için fotokatalitik aktivite-antifouling özellik arasındaki ilişki incelenebilir. Fotokatalitik aktivite-kaplama kararlılığı ilişkisi ve bunun polimer kompozit içyapısına etkisinin incelenmesi alan için değerli sonuçlar verebilir. Ayrıca, kaplama sistemlerinden deniz suyu ortamında Sn^{2+} iyonları salınımı olup olmadığı hassas bir şekilde incelenmelidir.

Çalışma kapsamında geliştirilen Sn- TiO_2 nanopartikül katkılı sol-jel kaplamalar sadece deniz araçlarının tabanları için değil başka bölgeler içinde uygulanabilirliği açısından umut vericidir. Antifouling özellik kazandırılmasında fonksiyonellik ve moleküler tasarımlara izin vermesi açısından sol-jel kaplamalar yüksek potansiyel taşımaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Al-Fori, M., Dobretsov, S., Myint, M.T.Z., Dutta J. 2014. Antifouling properties of zinc oxide nanorod coatings. *Biofouling* 30(7):871-882.
- Al-Qabandi O., De Silva A., Al-Enezi S., Bassyouni M., Synthesis, fabrication and mechanical characterization of reinforced epoxy and polypropylene composites for wind turbine blades. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 33(24):2287-2299.
- Acquah, C., Datskov, I., Mawardi, A., Zhang, F., Achenie, L.E.K., Pitchumani, R., Santos, E., 2006. Optimization under uncertainty of a composite fabrication process using a deterministic one-stage approach. *Computers and Chemical Engineering*, 30, 947–960.
- Banerjee, I., Pangule, R. C., & Kane, R. S., 2011. Antifouling coatings: Recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms. *Advanced Materials*, 23(6), 690–718.
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W., 1990. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press.
- Bulgakov, B.A., Belsky, K.S., Nechausov, S.S., Afanaseva, E.S., Babkin, A.V., Kepman, A.V., Avdeev, V.V., 2018. Carbon fabric reinforced propargyl ether/phthalonitrile composites produced by vacuum infusion. *Mendeleev Communications*. 28-1:44-46.
- Camlibel, N.O., Arik, B., 2017. *Sol-Gel Applications in Textile Finishing Processes*, DOI: 10.5772/67686.
- Chambers, L.D., Stokes, K.R., Walsh, F.C., Wood R.J.K., 2006. Modern approaches to marine antifouling coatings, 201(6), 3642-3652.
- Dobretsov, S., Abed, R. M. ve Teplitski, M., 2013. Mini-review: Inhibition of biofouling by marine microorganisms, *Biofouling*, 29(4):423-41.
- Doğan, A., Arman Y., 2018. The effect of hygrothermal aging on the glass and carbon reinforced epoxy composites for different stacking sequences. *Mechanics*, 24 (1), 19-25.
- Ekuse, O.A., Anjum, N., Eze, V.O., and Okoli, O.I., 2022. A Review on the Out-of-Autoclave Process for Composite Manufacturing, *J. Compos. Sci.*, 6, 172.
- Fusetani, N., 2011. Antifouling marine natural product, *Nat. Prod. Rep.*, 2011, 28, 400–410
- Genç, Ç., Arıcı. A.A., 2008. Yat İmalatında Kullanılan CTP Malzeme ve İmalat Yöntemleri Bölüm III: İnfüzyon Yöntemi, *Gemi ve Deniz Teknolojisi Dergisi*, Sayı: 178, s.16-21.
- Georgiades, E., Scianni, C., & Tamburri, M. N., 2023. Biofilms associated with ship submerged surfaces: implications for ship biofouling management and the environment. *Frontiers in Marine Science*, 10, 1197366.

- Gonzalez, C., Vilatela, J.J, Molina-Aldareguia, J.M., Lopes, C.S., LLorca, J., 2017. Structural composites for multifunctional applications: Current challenges and future trends. *Progress in Materials Science*. 89: 194-251.
- Han, H., Wang, X., Wu, D. 2012. Preparation, crystallization behaviors, and mechanical properties of biodegradable composites based on poly(L-lactic acid) and recycled carbon fiber. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(11), 1947–1958.
- Herrera C., Correa M., Villada V., Vanegas J.D., Garcia J.G., Nieto-Londoño C., Sierra-Pérez J., 2019. Structural design and manufacturing process of a low scale bio-inspired wind turbine blades, *Composite Structures*. 208:1-12.
- Hijnen, N., Jongerius, M., 2018. UV-C Keeping Ship Hulls Free from Biofouling. *Maritime Reporter and Engineering News* Hang, X., Li, Y., Hao, X., Li, N., Wen, Y., 2015. Effects of temperature profiles of microwave curing processes on mechanical properties of carbon fibre–reinforced composites, *Proc IMechE Part B: J Engineering Manufacture* 1–9.
- Hull, D. and Y.B. Shi. 1991. Damage Mechanism Characterization in Composite Damage Tolerance Investigation," presented at international workshop: Damage Tolerance of Composite Structures—Design, Evaluation, Manufacture and Repair Implications, Glasgow, UK.
- <https://polymer-composites.cz/en/centrifugal-casting/>
- <https://poliya.com/tr/rtm-ve-infuzyon>
- İçli, S. 2006. Polimerik Kompozitlerin Sempozyumu ve Sergisi, Ege Üniversitesi, Bornova, İzmir.
- Mahato, S.S., Mahata, D., Panda, S., and Mahata, S., Perspective Chapter: Sol-Gel Science and Technology in Context of Nanomaterials – Recent Advances. DOI: 10.5772/intechopen.111378
- Marine Fouling and Its Prevention, Contribution No. 580 from the Woods Hole Oceanographic Institute Copyright 1952 by U. S. Naval Institute, Annapolis, Maryland George Banta Publishing Co., Menasha, WI, Chapter 18.
- Owens, G.J., Singh, R.K., Foroutan, F., Alqaysi, M., Han, C-M., Mahapatra, M., Kim, H-W., Knowles, J-C., 2016. Sol–gel based materials for biomedical applications, *Progress in Materials Science*, 77, 1–79.
- Prabhakarana, S., Krishnaraj, V., Kumar, M.S Zitouned R., 2014. Sound and Vibration Damping Properties of Flax Fiber Reinforced Composites, *Procedia Engineering*. 97, 573 – 581.
- Ruzova, T.A., Haddadi, B., 2025. Surface roughness and its measurement methods - Analytical review. *Results in Surfaces and Interfaces*, 19, 100441.
- Satasiya, G., Kumar, M.N., Ray, S., 2025. Biofouling dynamics and antifouling innovations: Transitioning from traditional biocides to nanotechnological interventions, *Environmental Research*, 269, 120943.
- Scardino, A.J. ve de Nys, R., 2011. Mini review: Biomimetic models and bioinspired

- surfaces for fouling control, *Biofouling*, 73-86.
- Schultz, M.P., Bendick, J. A., Holm, E. R. ve Hertel, W. M., 2010. Economic impact of biofouling on a naval surface ship, *Biofouling*, 87-98.
- Semitekolos D., Kainourgios P., Jones C., Rana A., Koumoulos E.P., Charitidis C.A., 2018. Advanced carbon fibre composites via poly methacrylic acid surface treatment; surface analysis and mechanical properties investigation. *Composites Part B* 155: 237-243.
- Shi, M., Han, Z., Han, Q., Li, B., Ren, L. 2022. Research on the mechanical and water-repellent properties of bionic carbon fiber reinforced plastic composites inspired by coelacanth scale and lotus leaf. *Composites Science and Technology*, 226, 109542.
- Shukla, U., Garg, K., 2023. Journey of smart material from composite to shape memory alloy (SMA), characterization and their applications-A review, *Smart Materials in Medicine*, 4, 227-242.
- Sonat, E.E., 2021. Mechanical Properties of Repaired Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites, *Doktora Tezi*.
- Stöve, K., Weber M., (2020). Z. Niobium, Tantalum, and Tungsten Doped Tin Dioxides as Potential Support Materials for Fuel Cell Catalyst Applications, *Anorg. Allg. Chem.*, 646, 1–12
- Sutherland, L.S., 2018. A review of impact testing on marine composite materials: Part III - Damage tolerance and durability. *Composite Structure*, 188, 512-518.
- Qu, J., 1993. The effect of slightly weakened interfaces on the overall elastic properties of composite materials. *Mechanics of Materials*, 14(4), 269-281.
- Tan, M., Peng, S., Huo, Y., and Li, M., 2024. Multi-Objective Optimization of Injection Molding Parameters for Manufacturing Thin-Walled Composite Connector Terminals *Materials*, 17, 3949.
- Udupi, S.R., Rodrigues, L.L.R., 2016. Detecting Safety Zone Drill Process Parameters for Uncoated HSS Twist Drill in Machining GFRP Composites by Integrating Wear Rate and Wear Transition Mapping, *Indian Journal of Materials Science*, 9380583.
- Quanjin, M., Rejab, M.R.M., Idris, M.S., Zhang, B., Kumar, N.M., 2019. Filament Winding Technique: SWOT Analysis and Applied Favorable Factors, *SCIREA Journal of Mechanical Engineering*, 3 (1).
- Yebra, D.M., Kiil, S. ve Dam-Johansen, K., 2004. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings, *Progress in Organic Coatings*, 50(2), 75-104).
- <https://polymer-composites.cz/en/centrifugal-casting/>
- Wang, N., Zhang, R., Liu, K., Zhang, Y., Shi, X., Sand, N.G.W., Hou, B. 2024. Application of nanomaterials in antifouling: A review, *Nano Materials Science*, 6 (2), 672-700.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa CİN

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2023-2025	Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi
2007-2012	Deniz Bilimleri Fakültesi, Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği Bölümü, Trabzon

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Executive Director	Bering Yachts
2021-Devam Ediyor	Serbest Bölge, Antalya
Üretim Koordinatörü	Ares Shipyard
2015-2021	Serbest Bölge, Antalya
Proje Mühendisi	ATM Yacht & Design
2012-2015	İçmeler Bölgesi, Bodrum, Muğla